

Searching PAJ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-318406

(43) Date of publication of application : 15.11.1994

(51) Int.Cl.

H01B 5/14
C01G 15/00
C23C 14/08
H01B 13/00

(21) Application number : 05-315075

(71) Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22) Date of filing : 15.12.1993

(72) Inventor : SHIGEMATSU KAZUYOSHI

UMIGAMI AKIRA
OYAMA MASATSUGU

(30) Priority

Priority number : 04336446

Priority date : 16.12.1992

Priority country : JP

04336447

16.12.1992

JP

(54) CONDUCTIVE TRANSPARENT BASE MEMBER AND MANUFACTURE THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a conductive transparent base member and a method for manufacturing the same by utilizing a transparent conductive film having adequate conductivity and light transmissivity in practical use and excellent in moisture and heat resistance and etching property.

CONSTITUTION: A conductive transparent base member is formed of a transparent conductive film made of amorphous oxide including indium (In) and zinc (Zn) as main cation elements on a transparent base member, wherein an atomic ratio In/(In+Zn) of In with respect to the amorphous oxide is set to 0.55-0.80. A transparent conductive film made of amorphous oxide including indium (In) and zinc (Zn) as main cation elements and having an atomic ratio In/(In+Zn) of 0.55-0.80 is manufactured on a transparent base member by a sputtering method, thus obtaining the conductive transparent base member.

LEGAL STATUS

Searching PAJ

[Date of request for examination]	13.09.1995
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	23.02.1999
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]	
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

* NOTICES *

The Japanese Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The conductive transparent base material characterized by preparing the transparent electric conduction layer whose atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In it is the transparent electric conduction layer which consists of an amorphous oxide containing an indium (In) and zinc (Zn), and is 0.55-0.80 as a main cation element on a transparent base material.

[Claim 2] According to claim 1 conductivity [whose atomic-ratio (a total of 3rd element)/(the $In+Zn+$ all 3rd element) of the total amount of the 3rd aforementioned element one or more sorts of 3rd element it is / element / more than right trivalence is contained, and is 0.2 or less] transparent [a transparent electric conduction layer / an indium (In) and the valence other than zincy (Zn)]-as main cation element base material.

[Claim 3] The conductive transparent base material according to claim 2 which is at least one sort chosen from the group which the 3rd element becomes from tin (Sn), aluminum (aluminum), antimony (Sb), a gallium (Ga), and germanium (germanium).

[Claim 4] The conductive transparent base material according to claim 1 to 3 which a transparent base material turns into from the transparent macromolecule of the shape of the shape of a film, and a sheet.

[Claim 5] The conductive transparent base material according to claim 4 to which a cross-linking resin layer intervenes at least between a transparent base material and a transparent electric conduction layer.

[Claim 6] The conductive transparent base material according to claim 1 to 3 which a transparent base material turns into from glass.

[Claim 7] The manufacture technique of the conductive transparent base material characterized by preparing the transparent electric conduction layer whose atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In it is the transparent electric conduction layer which consists of an amorphous oxide containing an indium (In) and zinc (Zn), and is 0.55-0.80 as a main cation element by the sputtering method on a transparent base material.

[Claim 8] Technique according to claim 7 it is the sintered-compact target with which the sputtering method consists of a constituent of (A) indium oxide and a zinc oxide as a sputtering target, and atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In is the sputtering method using the target which consists of the thing of 0.45-0.80 or a (B) oxide system disk, and one or more oxide system tablets arranged on this disk.

[Claim 9] The method according to claim 7 of preparing the transparent electric conduction layer whose atomic-ratio (a total of 3rd element)/(the $In+Zn+$ all 3rd element) of the total amount of the 3rd aforementioned element an indium (In) and the valence other than zincy (Zn) are the transparent electric conduction layers containing one or more sorts of 3rd element which is more than right trivalence, and is 0.2 or less as a main cation element as a transparent electric conduction layer.

[Claim 10] It is the sintered-compact target with which the sputtering method consists of a constituent containing the oxide of one or more sorts of 3rd element whose valences other than (A) indium oxide and a zinc oxide are more than right trivalence as a sputtering target. 0.45 to 0.80 and atomic-ratio (a total of 3rd element)/(the $In+Zn+$ all 3rd element) of the total amount of the 3rd element 0.2 or less thing or (B) oxide system disk, [atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In]

* NOTICES *

The Japanese Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to a conductive transparent base material, and relates to the conductive transparent base material of a type which comes to prepare a transparent electric conduction layer on an electric-insulation transparent base material especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since thin-shape[lightweight-izing and]-izing is possible and a driver voltage is also low, the LCD is introduced actively to OA equipment, such as a personal computer and a word processor. And the LCD which has the above advantages is going in the orientation of large-area-izing, the formation of many pixels, and highly-minute-izing inevitably, and it is asked for the quality liquid-crystal-display element without a display defect.

[0003] The sandwich structure which put liquid crystal by two transparent electrodes which a liquid-crystal-display element counters mutually and have been arranged is made, and a transparent electrode is one of important elements in obtaining a quality liquid-crystal-display element. This transparent electrode is produced by carrying out patterning of the transparent electric conduction layer which formed membranes for example, on the transparent glass substrate to a predetermined configuration by the photo-lithography method etc., and in recent years, in order to attain much more lightweight-ization of display, to replace with a transparent glass substrate and to use a high polymer film is tried. And the conductive transparent base material of a type which prepared the transparent electric conduction layer as a base material for producing such a transparent electrode etc. on the electric-insulation transparent base material which consists of glass or a transparent macromolecule is developed.

[0004] As a conductive base material of the above-mentioned type, what used ITO layer as a transparent electric conduction layer occupies the mainstream, and this ITO layer is formed by the sputtering method which used ITO as a sputtering target now. The ground ITO layer is used abundantly as a transparent electric conduction layer is because an etching property besides the high transparency of ITO layer and low resistance, the adherability to a base material, etc. are good.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, as a result of ITO layer's crystallizing when it is generally necessary to make substrate temperature into 200-300 degrees C, it does in this way and ITO layer is formed in order to obtain ITO layer with high transparency with low and electric resistance by the sputtering method, it is seldom good that the etching property excels even if it is good. Moreover, since it is difficult to make substrate temperature into 200-300 degrees C when a high polymer film and a macromolecule sheet are used as a substrate, it is difficult to form ITO [with low and electric resistance] layer with high transparency. Although the etching property of ITO layer may be raised by making the concerned ITO layer amorphous (refer to the U.S. patent specification of No. 5105291), when it is made amorphous, there is a difficulty that conductivity falls.

[0006] Furthermore, since ITO layer has comparatively low resistance to moist heat, ITO electrode which comes to fabricate this ITO layer in a predetermined configuration has the difficulty that

conductivity and light-transmission nature tend to fall with time in connection with the use. The lowness of the resistance to moist heat that conductivity and light-transmission nature fall with time is remarkable in especially amorphous ITO layer.

[0007] this invention has practically sufficient conductivity and light-transmission nature, and aims at offering the conductive transparent base material using the transparent electric conduction layer excellent in resistance to moist heat and the etching property, and its manufacture technique.

[0008] [Means for Solving the Problem] The electric conduction transparent base material of this invention which attains the above-mentioned purpose is characterized by preparing the transparent electric conduction layer whose atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In it is the transparent electric conduction layer which consists of an amorphous oxide containing an indium (In) and zinc (Zn), and is 0.55-0.80 as a main cation element on a transparent base material.

[0009] Moreover, it is characterized by the manufacture technique of the electric conduction transparent base material of this invention which attains the above-mentioned purpose preparing the transparent electric conduction layer whose atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In it is the transparent electric conduction layer which consists of an amorphous oxide containing an indium (In) and zinc (Zn), and is 0.55-0.80 as a main cation element by the sputtering method on a transparent base material.

[0010] Hereafter, this invention is explained in detail. The conductive transparent base material of this invention is explained first. As this conductive transparent base material was mentioned above, the transparent electric conduction layer which consists of an amorphous oxide of the specific composition which contains an indium (In) and zinc (Zn) as a main cation element is prepared on the transparent base material. Although it is not limited here especially if a transparent base material consists of a transparent material of an electric insulation, what consists of the transparent macromolecule or transparent glass of an electric insulation is desirable.

[0011] As an example of a transparent base material (henceforth a transparent macromolecule base material) which consists of a transparent macromolecule of an electric insulation, the film or sheet which consists of polycarbonate resin, a polyarylate resin, polyester resin, a polyether sulphone system resin, amorphous polyolefin resin, polystyrene resin, acrylic resin, etc. is mentioned. Also of these transparent macromolecule base materials, what consists of the point of transparency and a thermal stability to polycarbonate resin or a polyarylate resin is desirable.

[0012] In addition, you may prepare a cross-linking resin layer in the near front face in which a transparent electric conduction layer is prepared in a transparent macromolecule base material. This cross-linking resin layer is useful when raising the adhesion family name of a transparent macromolecule base material and a transparent electric conduction layer. As a cross-linking resin layer, what consists of an epoxy resin, a phenoxy ether resin, acrylic resin, etc. is desirable. Moreover, you may make a glue line and a gas barrier layer intervene between a transparent macromolecule base material and a cross-linking resin layer. As quality of the material of a glue line, the adhesives of an epoxy system, an acrylic urethane system, and a phenoxy ether system etc. are mentioned. The gas barrier layer is useful, when for example, a conductive transparent base material is finally used as a transparent electrode for liquid-crystal-display elements and a diffusion of the steam to liquid crystal, oxygen, etc. is prevented. As quality of the material of a gas barrier layer, an ethylene-vinyl alcohol copolymer, polyvinyl alcohol, poly-acrylic nitril, a polyvinylidene chloride, a polyvinylidene fluoride, etc. are mentioned. After the above-mentioned cross-linking resin layer applies a predetermined material with the spin coat method, a dip coating method, etc., it can be formed by the conventional method of the grade made to construct a bridge by the UV hardening method, the heat-hardening method, etc. Moreover, the above-mentioned glue line and a gas barrier layer can also be formed by the conventional method.

[0013] On the other hand, as an example of a transparent base material (henceforth a transparent glass base material) which consists of transparent glass of an electric insulation, the film-like object or tabular object made from the transparent glass of **, such as a soda lime glass, lead glass, ***** glass, high silic acid glass, and an alkali free glass, is mentioned. What does not contain an alkali component in

these transparent glass base materials in that a diffusion of the alkali ion to the inside of a transparent electric conduction layer does not happen is desirable.

[0014] As for the transparent base material which consists of a transparent macromolecule base material mentioned above, a transparent glass base material, etc., it is desirable that the light transmittance is 70% or more. At less than 70%, it is unsuitable as a transparent base material. As a transparent base material, the light transmittance of what has 80% or more of a thing with a more desirable still desirable light transmittance is 90% or more of a thing. Moreover, although the thickness of a transparent base material is suitably chosen according to the intended use of a conductive transparent base material, the quality of the material of a transparent base material, etc. which are made into the purpose, 15 micrometers - 3mm is desirable in general, and 50 micrometers - 2mm is more desirable.

[0015] In the conductive transparent base material of this invention, the transparent electric conduction layer whose atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In is the transparent electric conduction layer which consists of an amorphous oxide containing an indium (In) and zinc (Zn), and is 0.55-0.80 as a main cation element is prepared on the transparent base material mentioned above. Here, the ground which limits atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In to the aforementioned domain is that an etching property or resistance to moist heat will fall less than by 0.55 if conductivity becomes low and exceeds 0.80. The desirable domains of atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In are 0.60-0.75, and especially desirable domains are 0.65-0.75.

[0016] The above-mentioned amorphous oxide may contain an indium (In) and zinc (Zn) substantially as a main cation element, and may contain one or more sorts of 3rd element an indium (In) and whose valences other than zincky (Zn) are more than right trivalence as a main cation element. Although tin (Sn), aluminum (aluminum), antimony (Sb), a gallium (Ga), germanium (germanium), etc. are mentioned as an example of the 3rd aforementioned element, especially the thing that contains Sn in that conductivity improves is desirable. Moreover, as for the content of the 3rd element, it is desirable that it is the amount from which atomic-ratio (a total of 3rd element)/(the $In+Zn+3$ all 3rd element) of the total amount becomes 0.2 or less. If the atomic ratio of the total amount of the 3rd element exceeds 0.2, conductivity will become low by dispersion of ion. Especially the desirable atomic ratio of the total amount of the 3rd element is 0.1 or less. In addition, since what was crystallized even if composition was the same is inferior to conductivity from an amorphous thing, the transparent electric conduction layer used by the conductive transparent base material of this invention is limited to an amorphous thing.

[0017] It is enabled to use as a transparent electric conduction layer by making an above-mentioned amorphous oxide into a thin film. Although the thickness at this time is selectable suitably according to the quality of the material of the base material in which intended use and the concerned transparent electric conduction layer are prepared etc., it is within the limits of 3nm - 3000nm in general. Conductivity tends to become inadequate in less than 3nm. On the other hand, when 3000nm was exceeded, light-transmission nature falls or a transparent base material is made to transform intentionally or unescapable after the process in which a conductive transparent base material is manufactured, or a manufacture, it becomes easy to produce a crack etc. on a transparent electric conduction layer. The desirable thickness of a transparent electric conduction layer is 5-1000nm, and especially a desirable thickness is 10-800nm.

[0018] The transparent electric conduction layer which the conductive transparent base material of this invention prepared on the transparent base material which the transparent electric conduction layer mentioned above has practically sufficient conductivity and light-transmission nature, and constitutes this conductive transparent base material is excellent in resistance to moist heat, and also under the environment of high humidity, its conductive fall with time is small, and it shows the stable conductivity. Furthermore, the aforementioned transparent electric conduction layer is excellent in the etching property. The conductive transparent base material of this invention which has such a characteristic feature is suitable as the base material at the time of forming the transparent electrode of various intended use, such as a transparent electrode for liquid-crystal-display elements, a transparent electrode for electroluminescence elements, and a transparent electrode for solar batteries, by the etching method, or anti-icing heaters of business, such as an antistatic layer and a glass pane.

[0019] In addition, a transparent electric conduction layer may prepare the conductive transparent base material of this invention, and it may have the gas barrier layer, the hard-coat layer, the acid-resisting layer, etc. in the field of a side opposite to *****. The same thing as what was illustrated in the explanation of a transparent macromolecule base material as an example of a gas barrier layer is mentioned. Moreover, as an example of a hard-coat layer, what consists of inorganic polymers, such as macromolecules, such as a hard-coat agent of a titanium system or a silica system and a polymethylmethacrylate, and poly-***** etc. is mentioned. And as an example of an antireflection film, it is a low refractive-index polymer and MgF₂. CaF₂ The fluoride of a grade, SiO₂ and BiO₂, and aluminum₂O₃ What consists of a grade is mentioned.

[0020] Although the conductive transparent base material of this invention explained above can be manufactured by various technique, such as the sputtering method, CVD, a spray pyrolyses, and a vacuum deposition, it is desirable to manufacture by the technique of this invention described below from points, such as a performance of a transparent electric conduction layer and a productivity.

[0021] as the manufacture technique of the conductive transparent base material of this invention was mentioned above, it is characterized by preparing the transparent electric conduction layer whose atomic-ratio In/(In+Zn) of In is the transparent electric conduction layer which consists of an amorphous oxide containing an indium (In) and zinc (Zn), and is 0.55-0.80 as a main cation element by the sputtering method on a transparent base material -- it comes out

[0022] It is as having stated in the explanation here of a transparent electric conduction layer about the aforementioned transparent base material. Moreover, a transparent electric conduction layer may consist of an amorphous oxide which contains an indium (In) and zinc (Zn) substantially as a main cation element as mentioned above, and An indium (In) and the valence other than zincy (Zn) may consist of an amorphous oxide containing one or more sorts of 3rd element which is more than right trivalence as (this transparent electric conduction layer is hereafter called transparent electric conduction layer I) and a main cation element (hereafter). This transparent electric conduction layer is called transparent electric conduction layer II.

[0023] RF or DC magnetron sputtering, and reactive sputterings are sufficient as the technique of sputtering, and composition and the sputtering conditions of the sputtering target to use are suitably chosen according to composition of the transparent electric conduction layer which is going to form membranes etc. For example, it is following (i) when preparing transparent electric conduction layer I by RF or the DC magnetron sputtering method. It is desirable to use the sputtering target of - (ii).

[0024] (i) With the sintered-compact target which consists of a constituent of indium oxide and a zinc oxide, atomic-ratio In/(In+Zn) of In is the thing of a predetermined value. Here, although "atomic-ratio In/(In+Zn) of In is the thing of a predetermined value" means that from which atomic-ratio In/(In+Zn) of In in the layer finally obtained becomes the request value within the limits of 0.55-0.80, the aforementioned atomic ratio is the thing of 0.45-0.80 in general. This sintered-compact target may be a sintered compact which consists of the mixture of indium oxide and a zinc oxide, and From one or more sorts of a hexagonal stratified compound expressed with In₂O₃ m (ZnO) (m=2-20), may be the sintered compact which becomes substantial and One or more sorts and In₂O₃ of a hexagonal stratified compound which are expressed with In₂O₃(ZnO) m (m=2-20) And/or, you may be the sintered compact which becomes substantial from ZnO. in addition, the ground which limits m to 2-20 in the aforementioned formula showing a hexagonal stratified compound -- m -- the above -- it is because it does not become a hexagonal stratified compound if out of range

[0025] (ii) Sputtering target which consists of an oxide system disk and one or more oxide system tablets arranged on this disk. From indium oxide or a zinc oxide, an oxide system disk may become substantial and From one or more sorts of a hexagonal stratified compound expressed with In₂O₃ m (ZnO) (m=2-20), may be the sintered compact which becomes substantial and You may be the sintered compact which becomes substantial from one or more sorts and In₂O₃ of a hexagonal stratified compound which are expressed with In₂O₃ m (ZnO) (m=2-20), and/or ZnO. Moreover, the thing same as an oxide system tablet as the above-mentioned oxide system disk can be used. Composition and the operating rate of an oxide system disk and an oxide system tablet are suitably determined that atomic-

ratio In/(In+Zn) of In in the layer finally obtained will become the request value within the limits of 0.55-0.80.

[0026] Above (i) As for any sputtering target of - (ii), it is [the purity] desirable that it is 98% or more. At less than 98%, the resistance to moist heat of the layer obtained may fall by presence of an impurity, conductivity may fall, or light-transmission nature may fall. More desirable purity is 99% or more, and still desirable purity is 99.9% or more. Moreover, when using a sintered-compact target, as for the relative density of this target, considering as 70% or more is desirable. A relative density imitates a fall and a membranous fall of a membrane formation speed, and tends to come by less than 70%. A more desirable relative density is 85% or more, and is 90% or more still preferably.

[0027] Although it is difficult to specify generally in order to change variously with the technique of direct sputtering, composition of a sputtering target, the property of the equipment to use, etc., when based on the DC direct sputtering method, as for the sputtering conditions in the case of preparing transparent electric conduction layer I by the direct sputtering method, it is desirable to set up as follows, for example.

[0028] The degree of vacuum at the time of sputtering, and the degree of vacuum at the time of target applied-voltage sputtering - About (1.3x10⁻² - 6.7x100 Pa grade) 1x10⁻⁴ to 5x10 to 2 Torrs, It takes still preferably for 3x10⁻⁴ - 5x10⁻³Torr (about 4.0x10⁻² to 6.7x10⁻¹Pa) more preferably 2x10⁻⁴ to 1x10 to 2 Torr (2.7x10⁻² - 1.3x100 Pa grade). Moreover, as for target applied voltage, 200-500V are desirable. the degree of vacuum at the time of sputtering -- 1x10⁻⁴Torr -- not filling (a pressure being lower than 1x10⁻⁴Torr) -- the stability of a plasma -- bad -- 5x10⁻²Torr -- being high (a pressure being higher than 5x10⁻²Torr) -- it becomes impossible to make applied voltage to a sputtering target high. Moreover, it may become difficult to obtain the thin film with target applied voltage good less than [200V], or a membrane formation speed may be restricted.

[0029] - As a controlled-atmosphere controlled atmosphere, the mixed gas of inert gas, such as argon gas, and oxygen gas is desirable. the case where argon gas is used as inert gas -- the mixing ratio (volume ratio) of this argon gas and oxygen gas -- in general -- 1:1 to 99.99:0.01 -- it is preferably referred to as 9:1 to 99.9:0.1 If it separates from this domain, low resistance and the high layer of a light transmission may not be obtained.

[0030] - Substrate temperature substrate temperature (temperature of a transparent base material) is suitably chosen according to the thermal resistance of a transparent base material within the limits of the temperature from which the concerned base material starts neither deformation nor transformation with heat. Under at a room temperature, since the device for cooling in substrate temperature is needed separately, a manufacturing cost rises. Moreover, a manufacturing cost rises as substrate temperature is heated to an elevated temperature. In using a transparent macromolecule base material as a transparent base material, when room temperature -200 degree C is desirable and exceeds 200 degrees C, a transparent macromolecule base material may deform. Moreover, if room temperature -400 degree C is desirable and exceeds 400 degrees C in using a transparent glass substrate, a transparent glass base material will not deform, or it may stop acquiring the effect of heating to an elevated temperature.

[0031] (i) mentioned above By performing direct sputtering on the conditions which were mentioned above using sputtering targets, such as - (ii), transparent electric conduction layer I made into the purpose can be prepared on a transparent base material.

[0032] In addition, the above (i) The sintered-compact target which is one of the sputtering targets and which consists of one or more sorts of a hexagonal stratified compound expressed with In₂O₃ m (ZnO) (m=2-20), And one or more sorts and In₂O₃ of a hexagonal stratified compound which are expressed with In₂O₃ m (ZnO) (m=2-20) And/or, the sintered compact which becomes substantial can be obtained from ZnO by technique A and technique B which are described below.

[0033] - technique A -- mix the specified quantity every according to composition of the sputtering target which targets first the compound (for example, the indium 111 chloride, a nitric-acid indium, an acetic-acid indium, a hydroxylation indium, an indium alkoxide) which becomes indium oxide by indium oxide or baking, and the compound (for example, a zinc chloride, zinc nitrate, zinc acetate, zinc hydroxide, a zinc alkoxide) which becomes a zinc oxide by the zinc oxide or baking Next, temporary

quenching of the obtained mixture is carried out at 500-1200 degrees C. Subsequently, a ball mill, a roll mill, a pearl mill, a jet mill, etc. grind the obtained temporary-quenching object, and the powder to which it is within the limits whose particle diameter is 0.01-1.0 micrometers, and the particle diameter was equal is obtained. In addition, in advance of trituration, you may perform reduction processing at 100-800 degrees C. Moreover, you may repeat temporary quenching of the aforementioned powder, and trituration the number of request times if needed. Then, the pressing of the above-mentioned powder is carried out to a request configuration, and a moldings is sintered at 800-1700 degrees C. At this time, you may use polyvinyl alcohol, a methyl cellulose, a poly-wax, an oleic acid, etc. as a sintering acid if needed. Thus, the target sintered compact can be obtained by carrying out to sintering.

[0034] - technique B -- prepare a solution using the specified quantity of a water-soluble indium compound (for example, the indium 111 chloride, a nitric-acid indium, an acetic-acid indium, a hydroxylation indium, an indium alkoxide), and the specified quantity of a water-soluble zinc compound (for example, a zinc chloride, zinc nitrate, zinc acetate, zinc hydroxide, a zinc alkoxide), make this solution and alkaline solution react first, and make precipitate generate. Next, after drying this precipitate at 40-200 degrees C, it calcinates at 400-900 degrees C, and a ball mill, a roll mill, a pearl mill, a jet mill, etc. grind the baking object obtained by this baking, and the powder to which it is within the limits whose particle diameter is 0.01-1.0 micrometers, and the particle diameter was equal is obtained. In addition, in advance of trituration, you may perform reduction processing at 100-800 degrees C. Then, the aforementioned powder is cast in a predetermined configuration and it sinters at 900-1700 degrees C. At this time, you may use polyvinyl alcohol, a methyl cellulose, a poly-wax, an oleic acid, etc. as a sintering acid if needed. Thus, the target sintered compact is obtained by carrying out to sintering.

[0035] Next, the case where transparent electric conduction layer I is prepared on a transparent base material is explained by the reactive-sputtering method. When preparing transparent electric conduction layer I by the reactive-sputtering method, it is desirable that consist of an alloy of an indium and zinc and atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In uses the thing of a predetermined value as a sputtering target. Here, although "atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In is the thing of a predetermined value" means that from which atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In in the layer finally obtained becomes the request value within the limits of 0.55-0.80, the aforementioned atomic ratio is the thing of 0.45-0.80 in general.

[0036] This alloy target is obtained by cooling this, after distributing zincky powder or the specified quantity of a chip for example, in a melting indium. In addition, the purity of this alloy target is (i) mentioned above. Since it is the same as that of the sputtering target of - (ii), it is desirable that it is 98% or more. More desirable purity is 99% or more, and still desirable purity is 99.9% or more.

[0037] The sputtering conditions in the case of performing a reactive sputtering are the same as the conditions of DC direct sputtering illustrated previously about the mixing ratio of the degree of vacuum, the target applied voltage, the substrate temperature and the controlled atmosphere or the inert gas, and oxygen gas at the time of sputtering, although it is difficult to specify generally in order to change variously with composition of a sputtering target, the property of the equipment to use, etc.

[0038] By performing a reactive sputtering on the above conditions using the alloy target mentioned above, transparent electric conduction layer I made into the purpose can be prepared on a transparent base material.

[0039] Next, the case where the transparent electric conduction layer II is formed on a predetermined base material by the direct sputtering method etc. is explained. When forming the transparent electric conduction layer II by the direct sputtering method etc., it is desirable to use the thing of following (iii) - (iv) as a sputtering target.

[0040] (iii) With the sintered-compact target with which the valence other than indium oxide and a zinc oxide consists of a constituent which made the oxide of one or more sorts of 3rd element which is more than right trivalence contain, atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In and atomic-ratio (a total of 3rd element)/(the $In+Zn+ \text{all 3rd element}$) of the total amount of the 3rd element are the thing of a predetermined value, respectively. Here, although "atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In is the thing of a predetermined value" means that from which atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In in the layer finally obtained becomes the request value within the limits of 0.55-0.80, the aforementioned atomic ratio is the thing of 0.45-0.80 in general.

Moreover, although atomic-ratio (a total of 3rd element)/(the In+Zn+ all 3rd element) of the total amount of the 3rd element in the layer finally obtained means the thing used as 0.2 or less request value, the aforementioned atomic ratio has 0.1 or less thing in general desirable ["atomic-ratio (a total of 3rd element)/(the In+Zn+ all 3rd element) of the total amount of the 3rd element is the thing of a predetermined value"]. Moreover, as an example of the 3rd element, as stated in the explanation of the transparent electric conduction layer of this invention, Sn, aluminum, Sb, Ga, germanium, etc. are mentioned and especially Sn is desirable. From the mixture of indium oxide, a zinc oxide, and the oxide of at least one sort of 3rd element, this sintered-compact target may be a sintered compact which becomes substantial, and From one or more sorts of a compound which make the hexagonal stratified compound expressed with $In_2O_3(ZnO)$ m (m=2-20) come to contain at least one sort of 3rd aforementioned element, may be the sintered compact which becomes substantial and One or more sorts and In_2O_3 of a compound which are expressed with In_2O_3 m (ZnO) (m=2-20) and which make a hexagonal stratified compound come to contain at least one sort of 3rd aforementioned element And/or, you may be the sintered compact which becomes substantial from ZnO.

[0041] (iv) What consists of an oxide system disk and one or more oxide system tablets arranged on this disk. From indium oxide or a zinc oxide, an oxide system disk may become substantial and A valence may consist of the mixture with the oxide of one or more sorts of 3rd element, the indium oxide, and/or the zinc oxide which are more than right trivalence, and In_2O_3 () the compound (for example, the hexagonal stratified compound of the indium oxide, the zinc oxide, and aluminum oxide expressed with $ZnmInAlOm+3$ (m=2-7) --) which makes one or more sorts of a hexagonal stratified compound expressed with $ZnOm$ (m=2-20) come to contain at least one sort of 3rd aforementioned element From the hexagonal stratified compound of the indium oxide, the zinc oxide, and oxidization gallium expressed with $ZnmInGaOm+3$ (m=2-7) etc., may be the sintered compact which becomes substantial and One or more sorts and In_2O_3 of a compound which are expressed with In_2O_3 m (ZnO) (m=2-20) and which make a hexagonal stratified compound come to contain at least one sort of 3rd aforementioned element And/or, you may be the sintered compact which becomes substantial from ZnO. Moreover, the same thing as the oxide system disk mentioned above as an oxide system tablet can be used. Or Zn_2SnO_4 , $Zn_7Sb_2O_12$, and $ZnAl_2O_4$ What becomes substantial from the Spinel-structure compound of a grade, and $ZnSb_2O_6$ What becomes substantial can also be used from the Mie rutile structure compound of a grade.

[0042] That the 3rd element should just be contained in either [at least] the oxide system disk or the oxide system tablet composition and the operating rate of an oxide system disk and an oxide system tablet Atomic-ratio In/(In+Zn) of In in the layer finally obtained is a request value within the limits of 0.55-0.80, and it is determined suitably that atomic-ratio (a total of 3rd element)/(the In+Zn+ all 3rd element) of the total amount of the 3rd element will become 0.2 or less request value.

[0043] As for any sputtering target of above-mentioned (iii) - (iv), it is [the purity] desirable that it is 98% or more. At less than 98%, the resistance to moist heat of the layer obtained may fall by presence of an impurity, conductivity may fall, or light-transmission nature may fall. More desirable purity is 99% or more, and still desirable purity is 99.9% or more. Moreover, when using a sintered-compact target, as for the relative density of this target, considering as 70% or more is desirable. A relative density imitates a fall and a membranous fall of a membrane formation speed, and tends to come by less than 70%. A more desirable relative density is 85% or more, and is 90% or more still preferably.

[0044] Although it is difficult to specify generally in order to change variously with the technique of direct sputtering, composition of a sputtering target, the property of the equipment to use, etc., the sputtering conditions in the case of forming the transparent electric conduction layer II by the direct sputtering method as well as the case where transparent electric conduction layer I is prepared by this technique can be set up when based on the DC direct sputtering method.

[0045] it mentioned above (iii) -- by performing direct sputtering on the conditions which were mentioned above using sputtering targets, such as - (iv), the transparent electric conduction layer II made into the purpose can be formed on a transparent base material

[0046] In addition, the above (iii) It is one of the sputtering targets. The sintered compact which

becomes substantial from one or more sorts of a compound which make the hexagonal stratified compound expressed with In_2O_3 m (ZnO) ($m=2-20$) come to contain at least one sort of 3rd element, And one or more sorts and In_2O_3 of a compound which are expressed with In_2O_3 m (ZnO) ($m=2-20$) and which make a hexagonal stratified compound come to contain at least one sort of 3rd element From ZnO and/or, the sintered compact which becomes substantial For example, the compound which turns into the oxide of the 3rd desired element by the oxide of the 3rd desired element or baking can be obtained like technique A mentioned above in a start raw material except specified quantity *****. Moreover, it can obtain like technique B except making the solution and alkaline solution which melted the water-soluble compound of the 3rd desired element in the others of a water-soluble indium compound and a water-soluble zinc compound react, and making precipitate generate.

[0047] for example, in obtaining the sintered compact containing tin (Sn) as the 3rd element according to technique A On the compound and concrete target which become a tin oxide by the tin oxide or baking, acetic-acid tin, oxalic acid tin, a tin alkoxide (dimethoxy tin, diethoxy tin, dipropoxy tin, and dibutoxy tin --) In obtaining chlorination tin, such as tetramethoxy tin, tetrapod ethoxy tin, tetrapod propoxy tin, and tetrapod butoxy tin, stannous fluoride, nitric-acid tin, sulfuric-acid tin, etc. in a start raw material according to request ***** and technique B, it applies the amount of requests of the above-mentioned "compound which serves as tin oxide by baking" as a water-soluble tin compound.

[0048] moreover, in obtaining the sintered compact containing aluminum (aluminum) as the 3rd element according to technique A The compound which serves as an aluminum oxide by the aluminum oxide or baking, concrete -- an aluminum chloride and an aluminum alkoxide (trimethoxy aluminum --) ***** - - an ibis -- a sial minium, a ***** sial minium, and ***** -- an ibis -- a sial minium etc. In obtaining an aluminum sulfate, an aluminium nitrate, oxalic acid aluminum, etc. in a start raw material according to request ***** and technique B, it applies the amount of requests of the above-mentioned "compound which serves as aluminum oxide by baking" as a water-soluble aluminium compound.

[0049] In obtaining the sintered compact containing antimony (Sb) as the 3rd element according to technique A On the compound and concrete target which become an antimony oxide by the antimony oxide or baking, an antimony chloride, antimony fluoride and an antimony alkoxide (trimethoxy antimony --) ***** antimony, ***** antimony, ***** antimony, etc. In obtaining an antimony sulfate, hydroxylation antimony, etc. in a start raw material according to request ***** and technique B, it applies the amount of requests of the above-mentioned "compound which serves as antimony oxide by baking" as a water-soluble antimony compound.

[0050] When obtaining the sintered compact containing a gallium (Ga) as the 3rd element according to technique A, the compound which serves as an oxidization gallium by the oxidization gallium or baking, and in specifically obtaining a gallium chloride, a gallium alkoxide, sulfuric-acid galliums (a trimethoxy gallium, triethoxy gallium, a ***** gallium, ***** gallium, etc.), etc. in a start raw material according to request ***** and technique B, it applies the amount of requests of the above-mentioned "compound which serves as oxidization gallium by baking" as a water-soluble gallium compound.

[0051] And when obtaining the sintered compact containing germanium (germanium) as the 3rd element according to technique A, the compound which serves as a germanium dioxide by the germanium dioxide or baking, and in specifically obtaining chlorination germanium, germanium alkoxides (tetramethoxy germanium, tetrapod ethoxy germanium, tetrapod propoxy germanium, tetrapod butoxy germanium, etc.), etc. in a start raw material according to request ***** and technique B, it applies the amount of requests of the above-mentioned "compound which serves as germanium dioxide by baking" as a water-soluble germanium compound.

[0052] Next, the case where the transparent electric conduction layer II is formed on a transparent base material by the reactive-sputtering method is explained. When forming the transparent electric conduction layer II by the reactive-sputtering method, it is desirable for an indium, zinc, and a valence to consist of an alloy with at least one sort of 3rd element which is more than right trivalence, and to use that atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In and whose atomic-ratio (a total of 3rd element)/(the $In+Zn$ all 3rd element) of the total amount of the 3rd element are predetermined values, respectively as a sputtering

target.

[0053] Here, although "atomic-ratio In/(In+Zn) of In is the thing of a predetermined value" means that from which atomic-ratio In/(In+Zn) of In in the layer finally obtained becomes the request value within the limits of 0.55-0.80, the aforementioned atomic ratio is the thing of 0.45-0.80 in general. Moreover, although atomic-ratio (a total of 3rd element)/(the In+Zn+ all 3rd element) of the total amount of the 3rd element in the layer finally obtained means the thing used as 0.2 or less request value, the aforementioned atomic ratio has 0.1 or less thing in general desirable ["atomic-ratio (a total of 3rd element)/(the In+Zn+ all 3rd element) of the total amount of the 3rd element is the thing of a predetermined value"]. As an example of the 3rd element, as stated in the explanation of the transparent electric conduction layer of this invention, Sn, aluminum, Sb, Ga, germanium, etc. are mentioned and especially Sn is desirable.

[0054] This alloy target is obtained by cooling this, after distributing the powder of zincy powder or the specified quantity of a chip, and the simple substance (solid-state) of the 3rd element, or the specified quantity of a chip for example, in a melting indium. Moreover, after carrying out melting of the alloy of an indium and at least one sort of 3rd element and distributing zincy powder or the specified quantity of a chip in this, it is obtained also by cooling this. in addition, the purity of this alloy target was mentioned above (iii) -- since it is the same as that of the sputtering target of - (iv), it is desirable that it is 98% or more More desirable purity is 99% or more, and still desirable purity is 99.9% or more.

[0055] The sputtering conditions in the case of forming the transparent electric conduction layer II by the reactive-sputtering method as well as the case where transparent electric conduction layer I is prepared by this technique can be set up although it is difficult to specify generally in order to change variously with composition of a sputtering target, the property of the equipment to use, etc.

[0056] By performing a reactive sputtering on the above conditions using the alloy target mentioned above, the transparent electric conduction layer II made into the purpose can be formed on a transparent base material.

[0057] By forming transparent electric conduction layer I or the transparent electric conduction layer II on a predetermined transparent base material by the sputtering method explained above, the conductive transparent base material of this invention made into the purpose can be obtained. Although the thickness of transparent electric conduction layer I at this time or the transparent electric conduction layer II is suitably chosen according to the quality of the material of the base material in which the intended use and the transparent electric conduction layer of the conductive transparent base material made into the purpose are prepared etc. as stated in the explanation of the conductive transparent base material of this invention mentioned above, it is within the limits of 3nm - 3000nm in general. And even when preparing any of transparent electric conduction layer I and the transparent electric conduction layer II, a desirable thickness is 5-1000nm, and especially a desirable thickness is 10-800nm.

[0058] In addition, although a transparent electric conduction layer may prepare the conductive transparent base material of this invention as mentioned above, and you may have the gas barrier layer, the hard-coat layer, the acid-resisting layer, etc. in the field of a side opposite to ******, formation of these layers may be performed by letting it precede formation of a transparent electric conduction layer, and may be performed after formation of a transparent electric conduction layer. Formation of a gas barrier layer, a hard-coat layer, an acid-resisting layer, etc. can be performed by the conventional method.

[0059]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained. Atomic-ratio In/(In+Zn) of In manufactured the conductive bright film in the following points by the mixture of indium oxide and a zinc oxide as a sputtering target using the sintered compact which is 0.67, using a biaxial extension polyester film with a thickness of 125 micrometers as an example 1 transparent macromolecule base material. First, DC magnetron direct sputtering system was equipped with the transparent macromolecule base material, and the inside of a vacuum tub was decompressed to 1x10 to 5 or less Torrs. then, the mixed gas (Ar:O₂ = 1000:2.8 (volume ratio)) of argon gas (99.99% of purity), and oxygen gas (99.99% of purity) -- up to [vacuum pressure 2x10⁻³Torr] -- introducing -- target

applied voltage -- 420V -- moreover, substrate temperature was set as 60 degrees C, respectively, and transparent electric conduction layer I of 250nm of thicknesss was formed on the transparent macromolecule base material by DC magnetron direct sputtering In addition, the thickness of transparent electric conduction layer I was measured by the tracer method using Sloane (Sloan) DEKTAK3030 (also in the following examples and examples of a comparison, it is the same).

[0060] Thus, at the obtained conductive bright film, atomic-ratio In/(In+Zn) of In in transparent electric conduction layer I is ICP analysis (SPS-1500VR [model / inductively-coupled-plasma emission-spectral-analysis; use]) by the SEIKO electronic industry company.). Also in the following examples and examples of a comparison, it is the same. It was the 0.67 [same] as a result and a sputtering target. Moreover, X-ray diffraction measurement (Rigaku Rota FREX RU-200B [model / use].) Also in the following examples and examples of a comparison, it is the same. The amorphous thing became clear as a result of investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer I. An X-ray diffraction result is shown in drawing 1.

[0061] Moreover, while UV spectrometry (wavelength =550nm of U-Hitachi 3210 [model / use]) and examination light) performed the light transmission of this conductive bright film, the surface electrical resistance of transparent electric conduction layer I was measured by the four probe method (***** / model / use] FP by Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.). Moreover, the resistance-to-moist-heat examination was performed on condition that 40 degrees C and 90%RH, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured similarly. Furthermore, the above-mentioned conductive bright film was flooded with the liquid with which the rate of hydrochloric-acid:nitric-acid:water diluted the etching reagent of 1:0.08:1 (mole ratio) 10 times with water, and the etch rate of transparent electric conduction layer I was computed from the time when resistance was set to 2 M omega or less. These results are shown in Table 1.

[0062] Atomic-ratio In/(In+Zn) of In manufactured the conductive bright film in the following ways with the alloy of an indium and zinc, using the thing of 0.67 as a sputtering target, using a biaxial extension polyester film with a thickness of 125 micrometers as an example 2 transparent macromolecule base material. First, the sputtering system was equipped with the transparent macromolecule base material, and the inside of a vacuum tub was decompressed to 1x10 to 5 or less Torrs. then, the mixed gas (Ar:O₂ = 1000:2.8 (volume ratio)) of argon gas (99.99% of purity), and oxygen gas (99.99% of purity) -- up to [vacuum pressure 2x10⁻³Torr] -- introducing -- target applied voltage -- 420V -- moreover, substrate temperature was set as 140 degrees C, respectively, and transparent electric conduction layer I of 280nm of thicknesss was formed on the transparent macromolecule base material by the reactive sputtering

[0063] Thus, in the obtained conductive bright film, transparent electric conduction layer I consisted of a constituent of indium oxide and a zinc oxide, and atomic-ratio In/(In+Zn) of In in this transparent electric conduction layer I was 0.67 as a result of ICP analysis. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of transparent electric conduction layer I. Moreover, while the light transmission of this conductive bright film and the surface electrical resistance of transparent electric conduction layer I were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of transparent electric conduction layer I was measured like the example 1. These results are shown in Table 1.

[0064] Atomic-ratio Sn/(In+Zn+Sn) of Sn whose atomic-ratio In/(In+Zn) of In is 0.67 and the 3rd element manufactured the conductive bright film in the following ways with the alloy which contains an indium, zinc, and Sn as a sputtering target using the thing of 0.04, using a biaxial extension polyester film with a thickness of 125 micrometers as an example 3 transparent macromolecule base material. First, the sputtering system was equipped with the transparent macromolecule base material, and the inside of a vacuum tub was decompressed to 1x10 to 5 or less Torrs. then, the mixed gas (Ar:O₂ = 1000:2.8 (volume ratio)) of argon gas (99.99% of purity), and oxygen gas (99.99% of purity) -- up to [vacuum pressure 3x10⁻³Torr] -- introducing -- target applied voltage -- 350V -- moreover, substrate

temperature was set as 80 degrees C, respectively, and the transparent electric conduction layer II of 300nm of thickness was formed on the transparent macromolecule base material by the reactive sputtering

[0065] Thus, when composition of the transparent electric conduction layer II was measured by ICP about the obtained conductive bright film, atomic-ratio Sn/(In+Zn+Sn) of Sn whose atomic-ratio In/(In+Zn) of In is 0.67 and the 3rd element was 0.04. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer II. While the light transmission of this conductive bright film and the surface electrical resistance of the transparent electric conduction layer II were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of the transparent electric conduction layer II was measured like the example 1. These results are shown in Table 1.

[0066] As an example 4 transparent macromolecule base material, a biaxial extension polyester film with a thickness of 125 micrometers is used, and it is In₂O₃ 4 (ZnO) as a sputtering target. The conductive bright film was manufactured in the following ways using the sintered-compact target (atomic-ratio In/(In+Zn) = 0.67 of In) which consists of a hexagonal stratified compound expressed and indium oxide (In₂O₃). First, RF magnetron direct sputtering system was equipped with the transparent macromolecule base material, and the inside of a vacuum tub was decompressed to 5x10 to 5 or less Torrs. then, the mixed gas (Ar:O₂ = 1000:2.8 (volume ratio)) of argon gas (99.99% of purity), and oxygen gas (99.99% of purity) -- up to [3x10 to 1 Pa vacuum pressure] -- introducing -- a sputter output -- 100W -- moreover, substrate temperature was set as 20 degrees C, respectively, and transparent electric conduction layer I of 200nm of thickness was formed on the transparent macromolecule base material by RF magnetron direct sputtering

[0067] Thus, when composition of transparent electric conduction layer I was measured by ICP about the obtained conductive bright film, atomic-ratio In/(In+Zn) of In was 0.70. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer I. While the light transmission of this conductive bright film and the surface electrical resistance of transparent electric conduction layer I were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of transparent electric conduction layer I was measured like the example 1. These results are shown in Table 1.

[0068] It is In₂O₃ 4 (ZnO) as an example 5 sputtering target. It was the sintered-compact target which consists of a hexagonal stratified compound expressed and indium oxide (In₂O₃), and except that atomic-ratio In/(In+Zn) of In used the thing of 0.70, transparent electric conduction layer I of 200nm of thickness was formed on the transparent macromolecule base material like the example 4. Thus, when composition of transparent electric conduction layer I was measured by ICP about the obtained conductive bright film, atomic-ratio In/(In+Zn) of In was 0.74. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer I. While the light transmission of this conductive bright film and the surface electrical resistance of transparent electric conduction layer I were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of transparent electric conduction layer I was measured like the example 1. These results are shown in Table 1.

[0069] Transparent electric conduction layer I of 200nm of thickness was formed on the transparent macromolecule base material like the example 5 except having used DC magnetron direct sputtering system instead of the example 6RF magnetron direct sputtering system. Thus, when composition of transparent electric conduction layer I was measured by ICP about the obtained conductive bright film, atomic-ratio In/(In+Zn) of In was 0.73. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray

diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer I. While the light transmission of this conductive bright film and the surface electrical resistance of transparent electric conduction layer I were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of transparent electric conduction layer I was measured like the example 1. These results are shown in Table 1. [0070] It is In_2O_3 4 (ZnO) as an example 7 sputtering target. It was the sintered-compact target which consists of a hexagonal stratified compound expressed and indium oxide (In_2O_3), and except that atomic-ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ of In used the thing of 0.75, transparent electric conduction layer I of 180nm of thickness was formed on the transparent macromolecule base material like the example 4. Thus, when composition of transparent electric conduction layer I was measured by ICP about the obtained conductive bright film, atomic-ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ of In was 0.79. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer I. While the light transmission of this conductive bright film and the surface electrical resistance of transparent electric conduction layer I were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of transparent electric conduction layer I was measured like the example 1. These results are shown in Table 1.

[0071] Transparent electric conduction layer I of 200nm of thickness was formed on the transparent macromolecule base material like the example 7 except having made substrate temperature at the time of example 8 membrane formation into 80 degrees C. Thus, when composition of transparent electric conduction layer I was measured by ICP about the obtained conductive bright film, atomic-ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ of In was 0.78. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer I. While the light transmission of this conductive bright film and the surface electrical resistance of transparent electric conduction layer I were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of transparent electric conduction layer I was measured like the example 1. These results are shown in Table 1.

[0072] It is In_2O_3 4 (ZnO) as an example 9 sputtering target. It was the sintered-compact target which consists of a hexagonal stratified compound expressed and indium oxide (In_2O_3), and except that atomic-ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ of In used the thing of 0.75, transparent electric conduction layer I of 220nm of thickness was formed on the transparent macromolecule base material like the example 6. Thus, when composition of transparent electric conduction layer I was measured by ICP about the obtained conductive bright film, atomic-ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ of In was 0.79. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer I. While the light transmission of this conductive bright film and the surface electrical resistance of transparent electric conduction layer I were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of transparent electric conduction layer I was measured like the example 1. These results are shown in Table 1.

[0073] It is In_2O_3 4 (ZnO) as an example 10 sputtering target. It is the sintered-compact target which consists of a compound which made the hexagonal stratified compound expressed contain a tin oxide. The transparent electric conduction layer II of 200nm of thickness was formed on the transparent macromolecule base material like the example 4 except having used that whose atomic-ratio $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Sn})$ of Sn whose atomic-ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ of In is 0.75 and the 3rd element is 0.04. Thus, in the obtained conductive bright film, the transparent electric conduction layer II became the constituent of indium oxide and a zinc oxide from the constituent which the oxide of Sn contained, and atomic-ratio $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Sn})$ of Sn whose atomic-ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ of In is 0.78 and the 3rd element was 0.04 as a

result of ICP analysis. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer II. While the light transmission of this conductive bright film and the surface electrical resistance of the transparent electric conduction layer II were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of the transparent electric conduction layer II was measured like the example 1. These results are shown in Table 1.

[0074] The epoxy resin (epoxy acrylate) layer with a thickness of 1 micrometer was prepared by the spin coat method on the example 11 transparent macromolecule base material, the aforementioned epoxy resin was made to construct a bridge by UV irradiation, and the cross-linking resin layer was prepared. Transparent electric conduction layer I of 200nm of thickness was formed on the aforementioned cross-linking resin layer like the example 4 after this.

[0075] Thus, when composition of transparent electric conduction layer I was measured by ICP about the obtained conductive bright film, atomic-ratio In/(In+Zn) of In was 0.70. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer I. While the light transmission of this conductive bright film and the surface electrical resistance of transparent electric conduction layer I were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of transparent electric conduction layer I was measured like the example 1. These results are shown in Table 1.

[0076] The transparent electric conduction layer of 300nm of thickness was formed on the transparent macromolecule base material like the example 1 except having made substrate temperature at the time of membrane formation into 80 degrees C, using the sintered compact whose atomic ratios In/Sn of In and Sn it is the sintered compact which consists of a multiple oxide (ITO) of indium oxide and a tin oxide, and are 9/1 as an example of comparison 1 sputtering target. Thus, as a result of investigating the crystallinity of a transparent electric conduction layer according to X-ray diffraction about the obtained conductive bright film, it is In_2O_3 . The sharp peak accepted. While the light transmission of this conductive bright film and the surface electrical resistance of a transparent electric conduction layer were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of a transparent electric conduction layer was measured like the example 1. These results are shown in Table 1.

[0077] The transparent electric conduction layer of 200nm of thickness was formed on the transparent macromolecule base material like the example 4 except having used the sintered compact whose atomic ratios In/Sn of In and Sn it is the sintered compact which consists of a multiple oxide (ITO) of indium oxide and a tin oxide, and are 9/1 as an example of comparison 2 sputtering target. Thus, as a result of investigating the crystallinity of a transparent electric conduction layer according to X-ray diffraction about the obtained conductive bright film, it is In_2O_3 slightly. The peak accepted. While the light transmission of this conductive bright film and the surface electrical resistance of a transparent electric conduction layer were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of a transparent electric conduction layer was measured like the example 1. These results are shown in Table 1.

[0078] The transparent electric conduction layer of 200nm of thickness was formed on the transparent macromolecule base material like the example 4 as an example of comparison 3 sputtering target except having used the indium oxide target (sintered compact whose atomic-ratio In/(In+Zn) of In is 0.90) containing a zinc oxide. Thus, when composition of a transparent electric conduction layer was measured by ICP about the obtained conductive bright film, atomic-ratio In/(In+Zn) of In was 0.93. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer. While the light transmission of this conductive

bright film and the surface electrical resistance of a transparent electric conduction layer were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of a transparent electric conduction layer was measured like the example 1. These results are shown in Table 1.

[0079] The transparent electric conduction layer of 200nm of thickness was formed on the transparent macromolecule base material like the example 4 as an example of comparison 4 sputtering target except having used the indium oxide target (sintered compact whose atomic-ratio In/(In+Zn) of In is 0.93) containing a zinc oxide. Thus, when composition of a transparent electric conduction layer was measured by ICP about the obtained conductive bright film, atomic-ratio In/(In+Zn) of In was 0.97. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer. While the light transmission of this conductive bright film and the surface electrical resistance of a transparent electric conduction layer were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of a transparent electric conduction layer was measured like the example 1. These results are shown in Table 1.

[0080] The transparent electric conduction layer of 200nm of thickness was formed on the transparent macromolecule base material like the example 8 as an example of comparison 5 sputtering target except having used the indium oxide target (sintered compact whose atomic-ratio In/(In+Zn) of In is 0.93) containing a zinc oxide. Thus, when composition of a transparent electric conduction layer was measured by ICP about the obtained conductive bright film, atomic-ratio In/(In+Zn) of In was 0.97. Moreover, as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer, it is In_2O_3 slightly. The peak accepted. While the light transmission of this conductive bright film and the surface electrical resistance of a transparent electric conduction layer were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of a transparent electric conduction layer was measured like the example 1. These results are shown in Table 1.

[0081] The transparent electric conduction layer of 200nm of thickness was formed on the transparent macromolecule base material like the example 4 as an example of comparison 6 sputtering target except having used what has arranged three indium oxide tablets (5mm in the diameter of 10mm, thickness) on the zinc-oxide disk with a diameter of 4 inches. Thus, when composition of a transparent electric conduction layer was measured by ICP about the obtained conductive bright film, atomic-ratio In/(In+Zn) of In was 0.12. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer. While the light transmission of this conductive bright film and the surface electrical resistance of a transparent electric conduction layer were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of a transparent electric conduction layer was measured like the example 1. These results are shown in Table 1.

[0082]

[Table 1]

透 明 傳 電 膜	Inの原子比	第3元素*1	光線透過率(%)		表面抵抗(Ω/□)		比抵抗		膜厚(mm)	エッチャング速度(cm/分)	
			試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後			
実施例1	0. 67	—	非晶質	82. 1	81. 6	13. 0	14. 0	3. 3	3. 5	250	360
実施例2	0. 67	—	非晶質	81. 2	81. 1	12. 0	13. 0	3. 4	3. 6	280	355
実施例3	0. 67	Sn(0. 04)	非晶質	83. 0	82. 6	6. 0	7. 0	1. 8	2. 1	300	358
実施例4	0. 70	—	非晶質	83. 5	83. 2	21. 0	22. 5	4. 2	4. 5	200	380
実施例5	0. 74	—	非晶質	83. 2	83. 0	20. 0	21. 5	4. 0	4. 3	200	375
実施例6	0. 73	—	非晶質	83. 6	83. 3	21. 5	23. 0	3. 9	4. 1	180	360
実施例7	0. 79	—	非晶質	81. 9	81. 7	19. 2	20. 5	3. 8	4. 1	200	370
実施例8	0. 78	—	非晶質	82. 2	81. 9	14. 7	15. 8	3. 2	3. 5	200	358
実施例9	0. 79	—	非晶質	82. 0	81. 8	18. 5	20. 0	3. 7	4. 0	200	355
実施例10	0. 78	Sn(0. 04)	非晶質	83. 2	83. 2	21. 1	22. 5	4. 2	4. 5	220	360
実施例11	0. 70	—	非晶質	83. 4	83. 2	18. 0	19. 0	5. 4	5. 6	11	145
比較例1	(ITO)	—	結晶品	82. 2	81. 5	56. 0	56. 2	5. 6	5. 8	200	72
比較例2	(ITO)	—	結晶品	82. 6	81. 5	29. 0	29. 5	5. 7	5. 8	200	96
比較例3	0. 93	—	非晶質	83. 7	83. 1	28. 5	28. 0	5. 4	5. 7	200	125
比較例4	0. 97	—	非晶質	83. 2	82. 5	27. 0	28. 5	5. 4	5. 7	200	98
比較例5	0. 97	—	結晶品	81. 8	80. 2	21. 0	38. 0	4. 2	7. 6	200	350
比較例6	0. 12	—	非晶質	81. 2	81. 1	31. 5	36. 0	6. 3	7. 2	200	350

* 1 : カッコ内の数値は第3元素の原子比 (第3元素) / (In + Zn + 第3元素) を示す。

* 2 : 単位は $\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$

[0083] Each conductive bright film obtained in the example 1 - the example 11 has practically sufficient conductivity and light-transmission nature so that clearly from Table 1. and each conductive bright film -- resistance-to-moist-heat examination order -- change of surface electrical resistance (specific resistance) -- the parvus -- things show excelling in resistance to moist heat Moreover, since the etch rate is high, it turns out that the transparent electric conduction layer (transparent electric conduction layer I or transparent electric conduction layer II) which constitutes each conductive bright film obtained in the example 1 - the example 11 is excellent in an etching property.

[0084] On the other hand, although it has practically sufficient conductivity and light-transmission

nature, since surface electrical resistance is changing a lot before and after a resistance-to-moist-heat examination, it turns out that the conductive bright film of the example 1 of a comparison which prepared ITO layer of a crystalline substance as a transparent electric conduction layer is inferior to resistance to moist heat. Moreover, the etch rate of the transparent electric conduction layer (ITO layer) which constitutes this conductive bright film is low. The same thing can say also about the conductive bright film of the example 2 of a comparison which prepared ITO layer of the quality of a microcrystal as a transparent electric conduction layer. Moreover, although the thing of the example 3 of a comparison and the example 4 of a comparison is excellent in resistance to moist heat, it is inferior to the thing of the example 1 - the example 11 in respect of conductivity and an etching property (etch rate). And the thing of the example 5 of a comparison and the example 6 of a comparison has low conductivity.

[0085] Atomic-ratio In/(In+Zn) of In manufactured conductive transparent glass in the following ways with the constituent of indium oxide and a zinc oxide as a sputtering target using the sintered compact which is 0.67, using an alkali free glass with a thickness of 125 micrometers as an example 12 transparent glass base material. First, DC magnetron direct sputtering system was equipped with the transparent glass base material, and the inside of a vacuum tub was decompressed to 1x10 to 5 or less Torrs. then, the mixed gas (Ar:O₂ = 1000:2.8 (volume ratio)) of argon gas (99.99% of purity), and oxygen gas (99.99% of purity) -- up to [vacuum pressure 2x10⁻³Torr] -- introducing -- target applied voltage -- 420V -- moreover, substrate temperature was set as 240 degrees C, respectively, and transparent electric conduction layer I of 310nm of thickness was formed on the transparent glass base material by DC magnetron direct sputtering

[0086] Thus, when composition of transparent electric conduction layer I was measured by ICP about the obtained conductive transparent glass, atomic-ratio In/(In+Zn) of In was the 0.67 [same] as a sputtering target. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer I. While the light transmission of this conductive transparent glass and the surface electrical resistance of transparent electric conduction layer I were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of transparent electric conduction layer I was measured like the example 1. These results are shown in Table 2.

[0087] Atomic-ratio In/(In+Zn) of In manufactured conductive transparent glass in the following ways with the alloy of an indium and zinc, using the thing of 0.67 as a sputtering target, using an alkali free glass with a thickness of 125 micrometers as an example 13 transparent glass base material. First, the sputtering system was equipped with the transparent glass base material, and the inside of a vacuum tub was decompressed to 1x10 to 5 or less Torrs. then, the mixed gas (Ar:O₂ = 1000:2.8 (volume ratio)) of argon gas (99.99% of purity), and oxygen gas (99.99% of purity) -- up to [vacuum pressure 2x10⁻³Torr] -- introducing -- target applied voltage -- 420V -- moreover, substrate temperature was set as 240 degrees C, respectively, and transparent electric conduction layer I of 280nm of thickness was formed on the transparent glass base material by the reactive sputtering

[0088] Thus, with the obtained conductive transparent glass, transparent electric conduction layer I consisted of a constituent of indium oxide and a zinc oxide, and atomic-ratio In/(In+Zn) of In in this transparent electric conduction layer I was 0.67 as a result of ICP analysis. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of transparent electric conduction layer I. Moreover, while the light transmission of this conductive transparent glass and the surface electrical resistance of transparent electric conduction layer I were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of transparent electric conduction layer I was measured like the example 1. These results are shown in Table 2.

[0089] Using an alkali free glass with a thickness of 125 micrometers as an example 14 transparent glass base material, it is the sintered compact which consists of a constituent which made the constituent of

indium oxide and a zinc oxide contain a tin oxide as a sputtering target, and atomic-ratio $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Sn})$ of Sn whose atomic-ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ of In is 0.67 and the 3rd element manufactured conductive transparent glass in the following ways using the sintered compact which is 0.04. First, DC magnetron direct sputtering system was equipped with the transparent glass base material, and the inside of a vacuum tub was decompressed to 1×10 to 5 or less Torrs. then, the mixed gas ($\text{Ar}:\text{O}_2 = 1000:2.8$ (volume ratio)) of argon gas (99.99% of purity), and oxygen gas (99.99% of purity) -- up to [vacuum pressure 3×10^{-3} Torr] -- introducing -- target applied voltage -- 350V -- moreover, substrate temperature was set as 210 degrees C, respectively, and the transparent electric conduction layer II of 300nm of thickness was formed on the transparent glass base material by DC magnetron direct sputtering [0090] Thus, with the obtained conductive transparent glass, the transparent electric conduction layer II became the constituent of indium oxide and a zinc oxide from the constituent which the oxide of Sn contained, and atomic-ratio $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Sn})$ of Sn whose atomic-ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ of In is 0.67 and the 3rd element was 0.04 as a result of ICP analysis. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer II. [0091] While the light transmission of this conductive transparent glass and the surface electrical resistance of the transparent electric conduction layer II were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of the transparent electric conduction layer II was measured like the example 1. These results are shown in Table 2.

[0092] As an example 15 transparent glass base material, an alkali free glass with a thickness of 125 micrometers is used, and it is In_2O_3 4 (ZnO) as a sputtering target. Conductive transparent glass was manufactured in the following ways using the sintered-compact target (atomic-ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn}) = 0.67$ of In) which consists of a hexagonal stratified compound expressed and indium oxide (In_2O_3). First, RF magnetron direct sputtering system was equipped with the transparent glass base material, and the inside of a vacuum tub was decompressed to 5×10 to 5 or less Torrs. then, the mixed gas ($\text{Ar}:\text{O}_2 = 1000:2.8$ (volume ratio)) of argon gas (99.99% of purity), and oxygen gas (99.99% of purity) -- up to [3×10 to 1 Pa vacuum pressure] -- introducing -- a spatter output -- 100W -- moreover, substrate temperature was set as 20 degrees C, respectively, and transparent electric conduction layer I of 200nm of thickness was formed on the transparent glass base material by RF magnetron direct sputtering [0093] Thus, when composition of transparent electric conduction layer I was measured by ICP about the obtained conductive transparent glass, atomic-ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ of In was 0.70. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer I. While the light transmission of this conductive transparent glass and the surface electrical resistance of transparent electric conduction layer I were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of transparent electric conduction layer I was measured like the example 1. These results are shown in Table 2.

[0094] It is In_2O_3 4 (ZnO) as an example 16 sputtering target. It was the sintered-compact target which consists of a hexagonal stratified compound expressed and indium oxide (In_2O_3), and except that atomic-ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ of In used the thing of 0.70, transparent electric conduction layer I of 200nm of thickness was formed on the transparent glass base material like the example 15. Thus, when composition of transparent electric conduction layer I was measured by ICP about the obtained conductive transparent glass, atomic-ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ of In was 0.74. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer I. While the light transmission of this conductive transparent glass and the surface electrical resistance of transparent electric conduction layer I were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of transparent electric conduction layer I was measured like the example 1.

These results are shown in Table 2.

[0095] Transparent electric conduction layer I of 250nm of thicknesss was formed on the transparent glass base material like the example 16 except having made substrate temperature at the time of example 17 membrane formation into 200 degrees C. Thus, when composition of transparent electric conduction layer I was measured by ICP about the obtained conductive transparent glass, atomic-ratio In/(In+Zn) of In was 0.73. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer I. While the light transmission of this conductive transparent glass and the surface electrical resistance of transparent electric conduction layer I were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of transparent electric conduction layer I was measured like the example 1. These results are shown in Table 2.

[0096] Transparent electric conduction layer I of 250nm of thicknesss was formed on the transparent glass base material like the example 16 except having used DC magnetron direct sputtering system instead of the example 18RF magnetron direct sputtering system. Thus, when composition of transparent electric conduction layer I was measured by ICP about the obtained conductive transparent glass, atomic-ratio In/(In+Zn) of In was 0.73. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer I. While the light transmission of this conductive transparent glass and the surface electrical resistance of transparent electric conduction layer I were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of transparent electric conduction layer I was measured like the example 1. These results are shown in Table 2.

[0097] Transparent electric conduction layer I of 200nm of thicknesss was formed on the transparent glass base material like the example 15 as an example 19 sputtering target except having used what has arranged five zinc-oxide tablets (5mm in the diameter of 10mm, thickness) on the indium oxide disk with a diameter of 4 inches. Thus, when composition of transparent electric conduction layer I was measured by ICP about the obtained conductive transparent glass, atomic-ratio In/(In+Zn) of In was 0.72. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer. While the light transmission of this conductive transparent glass and the surface electrical resistance of a transparent electric conduction layer were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of a transparent electric conduction layer was measured like the example 1. These results are shown in Table 2.

[0098] The transparent electric conduction layer of 350nm of thicknesss was formed on the transparent glass base material like the example 12 except having used the sintered compact whose atomic ratios In/Sn of In and Sn it is the sintered compact which consists of a multiple oxide (ITO) of indium oxide and a tin oxide, and are 9/1 as an example of comparison 7 sputtering target. Thus, as a result of investigating the crystallinity of a transparent electric conduction layer according to X-ray diffraction about the obtained conductive transparent glass, it is In_2O_3 . The sharp peak accepted. While the light transmission of this conductive transparent glass and the surface electrical resistance of a transparent electric conduction layer were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of a transparent electric conduction layer was measured like the example 1. These results are shown in Table 2.

[0099] The transparent electric conduction layer of 200nm of thicknesss was formed on the transparent glass base material like the example 15 except having used the sintered compact whose atomic ratios In/Sn of In and Sn it is the sintered compact which consists of a multiple oxide (ITO) of indium oxide and a tin oxide, and are 9/1 as an example of comparison 8 sputtering target. Thus, as a result of investigating the crystallinity of a transparent electric conduction layer according to X-ray diffraction

about the obtained conductive transparent glass, it is In_2O_3 slightly. The peak accepted. While the light transmission of this conductive transparent glass and the surface electrical resistance of a transparent electric conduction layer were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of a transparent electric conduction layer was measured like the example 1. These results are shown in Table 2.

[0100] The transparent electric conduction layer of 250nm of thickness was formed on the transparent glass base material like the example 15 as an example of comparison 9 sputtering target except having used the indium oxide target (sintered compact whose atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In is 0.90) containing a zinc oxide. Thus, when composition of a transparent electric conduction layer was measured by ICP about the obtained conductive transparent glass, atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In was 0.93. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer. While the light transmission of this conductive transparent glass and the surface electrical resistance of a transparent electric conduction layer were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of a transparent electric conduction layer was measured like the example 1. These results are shown in Table 2.

[0101] The transparent electric conduction layer of 250nm of thickness was formed on the transparent glass base material like the example 17 as an example of comparison 10 sputtering target except having used the indium oxide target (sintered compact whose atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In is 0.90) containing a zinc oxide. Thus, when composition of a transparent electric conduction layer was measured by ICP about the obtained conductive transparent glass, atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In was 0.93. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer. While the light transmission of this conductive transparent glass and the surface electrical resistance of a transparent electric conduction layer were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of a transparent electric conduction layer was measured like the example 1. These results are shown in Table 2.

[0102] The transparent electric conduction layer of 250nm of thickness was formed on the transparent glass base material like the example 18 as an example of comparison 11 sputtering target except having used the indium oxide target (sintered compact whose atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In is 0.93) containing a zinc oxide. Thus, when composition of a transparent electric conduction layer was measured by ICP about the obtained conductive transparent glass, atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In was 0.97. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer. While the light transmission of this conductive transparent glass and the surface electrical resistance of a transparent electric conduction layer were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of a transparent electric conduction layer was measured like the example 1. These results are shown in Table 2.

[0103] The transparent electric conduction layer of 220nm of thickness was formed on the transparent glass base material like the example 15 as an example of comparison 12 sputtering target except having used what has arranged three indium oxide tablets (5mm in the diameter of 10mm, thickness) on the zinc-oxide disk with a diameter of 4 inches. Thus, when composition of a transparent electric conduction layer was measured by ICP about the obtained conductive transparent glass, atomic-ratio $In/(In+Zn)$ of In was 0.12. Moreover, the amorphous thing became clear as a result of X-ray diffraction's investigating the crystallinity of this transparent electric conduction layer. While the light transmission of this conductive transparent glass and the surface electrical resistance of a transparent electric conduction layer were measured like the example 1, the resistance-to-moist-heat examination was performed like

the example 1, and the surface electrical resistance and the light transmission 1000 hours after test time were measured like the example 1. Furthermore, the etch rate of a transparent electric conduction layer was measured like the example 1. These results are shown in Table 2.

[0104]

[Table 2]

透 明導電膜	第3元素 ^{*1}	光線透過率(%)		表面抵抗(Ω/□)		比抵抗 ^{*2}		膜厚(mm)	エッチング速度(μm/分)
		試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後		
Inの原子比									
実施例12	0. 67	—	結晶系	試験前	試験後	試験前	試験後		
実施例13	0. 67	—	非晶質	85. 2	84. 9	7. 7	2. 4	310	355
実施例14	0. 67	Sn (0. 04)	非晶質	85. 3	85. 1	8. 5	2. 4	280	355
実施例15	0. 70	—	非晶質	82. 3	82. 1	5. 6	1. 7	2. 2	300
実施例16	0. 74	—	非晶質	86. 3	86. 2	17. 5	17. 8	3. 6	200
実施例17	0. 73	—	非晶質	85. 5	85. 3	13. 5	14. 0	3. 4	250
実施例18	0. 73	—	非晶質	85. 4	85. 3	8. 6	8. 9	2. 2	250
実施例19	0. 72	—	非晶質	85. 4	85. 3	12. 5	12. 9	3. 1	250
比較例7	(ITO)	—	結晶質	83. 4	83. 1	5. 0	5. 0	1. 8	350
比較例8	(ITO)	—	微結晶	86. 3	85. 9	21. 0	27. 3	4. 2	5. 5
比較例9	0. 93	—	非晶質	85. 6	84. 6	20. 0	20. 5	5. 0	250
比較例10	0. 93	—	結晶質	85. 4	85. 2	1250	1380	310	150
比較例11	0. 97	—	非晶質	84. 6	83. 7	18. 0	18. 5	4. 5	120
比較例12	0. 12	—	非晶質	83. 2	81. 7	260	310	57	350

* 1 : カッコ内の数値は第3元素の原子比 (第3元素) / (In + Zn + 第3元素) を示す。

* 2 : 単位は $\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$

[0105] Each conductive transparent glass obtained in the example 12 - the example 19 has practically sufficient conductivity and light-transmission nature so that clearly from Table 2. and each conductive bright film -- resistance-to-moist-heat examination order -- change of surface electrical resistance

(specific resistance) -- the parvus -- things show excelling in resistance to moist heat. Moreover, since the etch rate is high, it turns out that the transparent electric conduction layer (transparent electric conduction layer I or transparent electric conduction layer II) which constitutes each conductive transparent glass obtained in the example 12 - the example 19 is excellent in an etching property. [0106] On the other hand, although the conductive transparent glass of the example 7 of a comparison which prepared ITO layer of a crystalline substance as a transparent electric conduction layer is excellent in conductivity, light-transmission nature, and resistance to moist heat, the etch rate of ITO layer of the crystalline substance which constitutes this conductive transparent glass is farther [than the thing of the example 12 - the example 19] low. Although the conductive transparent glass of the example 8 of a comparison which prepared ITO layer of the quality of a microcrystal as a transparent electric conduction layer is excellent in respect of [thing / of the example 7 of a comparison] the etching property (etch rate) of a transparent electric conduction layer, it is still low compared with the thing of the example 12 - the example 19. Moreover, the conductive transparent glass of the example 8 of a comparison is inferior to the thing of the example 12 - the example 19 also in respect of resistance to moist heat. Although the thing of the example 9 of a comparison and the example 11 of a comparison has practically sufficient conductivity and light-transmission nature and being excelled also in resistance to moist heat, it is inferior to the thing of the example 12 - the example 19 in respect of the etching property (etch rate) of a transparent electric conduction layer. And the thing of the example 10 of a comparison and the example 12 of a comparison has low conductivity.

[0107]

[Effect of the Invention] As explained above, the conductive transparent base material of this invention has practically sufficient conductivity and light-transmission nature, and is excellent in resistance to moist heat and the etching property. Therefore, according to this invention, it is enabled to offer the conductive transparent base material which improved. This conductive transparent base material is suitable as a base material at the time of forming the transparent electrode of various intended use, such as a transparent electrode for liquid-crystal-display elements, a transparent electrode for electroluminescence elements, and a transparent electrode for solar batteries, by the etching method etc., and also it is suitable as anti-icing heaters of business, such as an antistatic layer and a glass pane, etc.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-318406

(43)公開日 平成6年(1994)11月15日

(51)Int.Cl.⁵
H 01 B 5/14
C 01 G 15/00
C 23 C 14/08
H 01 B 13/00

識別記号

府内整理番号

A

B

9271-4K

K 9271-4K

503 B 7244-5G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全18頁)

(21)出願番号 特願平5-315075

(22)出願日 平成5年(1993)12月15日

(31)優先権主張番号 特願平4-336446

(32)優先日 平4(1992)12月16日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平4-336447

(32)優先日 平4(1992)12月16日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 重松 一吉

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株

式会社内

(72)発明者 海上 曜

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株

式会社内

(72)発明者 大山 正嗣

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株

式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 静男 (外2名)

(54)【発明の名称】 導電性透明基材およびその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 実用上十分な導電性および光透過性を有し、耐温熱性およびエッティング特性に優れた透明導電膜を利 用した導電性透明基材、およびその製造方法を提供す る。

【構成】 導電透明基材は、透明基材上に、主要カチオ ン元素としてインジウム (In) および亜鉛 (Zn) を 含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜であって、In の原子比 $In/(In+Zn)$ が 0.55~0.80 である透明導電膜が設けられていることを特徴とする。また、本発明の導電透明基材の製造方法は、透明基材上に、主要カチオニン元素としてインジウム (In) および 亜鉛 (Zn) を含有する非晶質酸化物からなる透明導電 膜であって、In の原子比 $In/(In+Zn)$ が 0.55~0.80 である透明導電膜をスパッタリング法に より設けることを特徴とする。

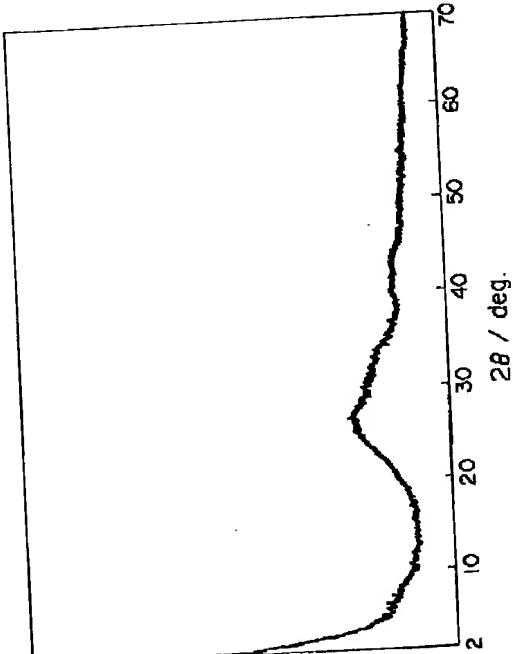


図 2 (a, b, c)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材上に、主要カチオン元素としてインジウム (In) および亜鉛 (Zn) を含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜であって、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.55～0.80である透明導電膜が設けられていることを特徴とする導電性透明基材。

【請求項2】 透明導電膜が、主要カチオン元素としてインジウム (In) および亜鉛 (Zn) の他に価数が正3価以上である1種以上の第3元素を含有し、前記第3元素の総量の原子比 (全第3元素) / (In+Zn+全第3元素) が0.2以下である、請求項1に記載の導電性透明基材。

【請求項3】 第3元素が錫 (Sn)、アルミニウム (Al)、アンチモン (Sb)、ガリウム (Ga) およびゲルマニウム (Ge) からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項2に記載の導電性透明基材。

【請求項4】 透明基材がフィルム状またはシート状の透明高分子からなる、請求項1～請求項3のいずれかに記載の導電性透明基材。

【請求項5】 透明基材と透明導電膜との間に少なくとも架橋性樹脂層が介在する、請求項4に記載の導電性透明基材。

【請求項6】 透明基材がガラスからなる、請求項1～請求項3のいずれかに記載の導電性透明基材。

【請求項7】 透明基材上に、主要カチオン元素としてインジウム (In) および亜鉛 (Zn) を含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜であって、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.55～0.80である透明導電膜をスパッタリング法により設けることを特徴とする導電性透明基材の製造方法。

【請求項8】 スパッタリング法が、スパッタリングターゲットとして (A) 酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物からなる焼結体ターゲットであって、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.45～0.80のもの、または (B) 酸化物系ディスクと、このディスク上に配置した1個以上の酸化物系タブレットとからなるターゲットを用いたスパッタリング法である、請求項7に記載の方法。

【請求項9】 透明導電膜として、主要カチオン元素としてインジウム (In) および亜鉛 (Zn) の他に価数が正3価以上である1種以上の第3元素を含有する透明導電膜であって、前記第3元素の総量の原子比 (全第3元素) / (In+Zn+全第3元素) が0.2以下である透明導電膜を設ける、請求項7に記載の方法。

【請求項10】 スパッタリング法が、スパッタリングターゲットとして (A) 酸化インジウムと酸化亜鉛の他に価数が正3価以上である1種以上の第3元素の酸化物を含有する組成物からなる焼結体ターゲットであって、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.45～0.8

0、第3元素の総量の原子比 (全第3元素) / (In+Zn+全第3元素) が0.2以下のもの、または (B) 酸化物系ディスクと、このディスク上に配置した1個以上の酸化物系タブレットとからなるターゲットを用いたスパッタリング法である、請求項9に記載の方法。

【請求項11】 透明基材として透明高分子からなるフィルムまたはシートを用いる、請求項7～請求項10のいずれかに記載の方法。

【請求項12】 透明基材と透明導電膜との間に少なくとも架橋性樹脂層を介在させる、請求項11に記載の方法。

【請求項13】 透明基材として透明ガラス基材を用いる、請求項7～請求項10のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は導電性透明基材に係り、特に、電気絶縁性透明基材の上に透明導電膜を設けてなるタイプの導電性透明基材に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示装置は軽量化、薄型化が可能であり、駆動電圧も低いことから、パーソナルコンピュータやワードプロセッサ等のOA機器へ活発に導入されている。そして、前述のような利点を有している液晶表示装置は必然的に大面積化、多画素化、高精細化の方向に向かっており、表示欠陥のない高品質の液晶表示素子が求められている。

【0003】 液晶表示素子は、互いに対向して配置された2つの透明電極により液晶を挟み込んだサンドイッチ構造をしており、透明電極は高品質の液晶表示素子を得るうえでの重要な要素の一つである。この透明電極は、例えば透明ガラス基板上に成膜した透明導電膜をフォトリソグラフィー法等により所定形状にパターニングすることで作製されており、近年では表示装置のより一層の軽量化を図るため、透明ガラス基板に代えて高分子フィルムを用いることが試みられている。そして、このような透明電極を作製するための母材等として、ガラスや透明高分子からなる電気絶縁性透明基材の上に透明導電膜を設けたタイプの導電性透明基材が開発されている。

【0004】 上記タイプの導電性基材としては、現在、透明導電膜としてITO膜を利用したものが主流を占めており、このITO膜はスパッタリングターゲットとしてITOを用いたスパッタリング法等により成膜されている。透明導電膜としてITO膜が多用されている理由は、ITO膜の高透明性、低抵抗性の他、エッチング特性、基材への付着性等が良好なためである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、電気抵抗が低くかつ透明性が高いITO膜をスパッタリング法により得るためにには、一般に基板温度を200～300

3

℃にする必要があり、このようにしてITO膜を形成した場合にはITO膜が結晶化する結果、そのエッチング特性は良好ではあっても優れているとはいひ難いものとなる。また、基板として高分子フィルムや高分子シートを用いた場合には、基板温度を200～300℃にすることが困難であるために、電気抵抗が低くかつ透明性が高いためITO膜を形成することが困難である。ITO膜の高いITO膜を形成することを困難である。ITO膜の特性は当該ITO膜を非晶質にすることで向上させ得るが（米国特許第5105291号明細書参考照）、非晶質にした場合には導電性が低下するという難点がある。

【0006】さらに、ITO膜は耐湿熱性が比較的低いため、このITO膜を所定形状に成形してなるITO電極はその使用に伴って導電性および光透過性が経時に低下し易いという難点を有している。導電性および光透過性が経時に低下するという耐湿熱性の低さは、特に非晶質のITO膜において顕著である。

【0007】本発明は、実用上十分な導電性および光透過性を有し、耐湿熱性およびエッチング特性に優れた透明導電膜を利用した導電性透明基材、およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の導電透明基材は、透明基材上に、主要カチオン元素としてインジウム（In）および亜鉛（Zn）を含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜であって、Inの原子比In/（In+Zn）が0.55～0.80であることを特徴とするものである。

【0009】また、上記目的を達成する本発明の導電透明基材の製造方法は、透明基材上に、主要カチオン元素としてインジウム（In）および亜鉛（Zn）を含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜であって、Inの原子比In/（In+Zn）が0.55～0.80であることを特徴とするものである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。まず本発明の導電性透明基材について説明する。この導電性透明基材は、上述したように、主要カチオン元素としてインジウム（In）および亜鉛（Zn）を含有する特定組成の非晶質酸化物からなる透明導電膜が透明基材上に設けられており、透明基材は電気絶縁性の透明材料からなるものであれば特に限定されるものではないが、電気絶縁性の透明高分子または透明ガラスからなるものが好ましい。

【0011】電気絶縁性の透明高分子からなる透明基材（以下、透明高分子基材という）の具体例としては、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエチル樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、アモルファスポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂等

からなるフィルムまたはシートが挙げられる。これらの透明高分子基材のなかでも、透明性および熱的安定性の点から、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂からなるものが好ましい。

【0012】なお、透明高分子基材において透明導電膜が設けられる側の表面には、架橋性樹脂層を設けてよい。この架橋性樹脂層は、透明高分子基材と透明導電膜との密着性を向上させる上で有用である。架橋性樹脂層としては、エポキシ樹脂、フェノキシエーテル樹脂、アクリル樹脂等からなるものが好ましい。また、透明高分子基材と架橋性樹脂層との間には接着層やガスバリヤー層を介在させてもよい。接着層の材質としては、エポキシ系、アクリルウレタン系、フェノキシエーテル系の接着剤等が挙げられる。ガスバリヤー層は、例えば導電性透明基材を最終的に液晶表示素子用の透明電極として利用したときに、液晶への水蒸気や酸素等の拡散を防止する上で有用である。ガスバリヤー層の材質としては、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアクリルニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。上記架橋性樹脂層は、所定の材料をスピンドルコート法、ディップコート法等で塗布した後にUV硬化法や熱硬化法等により架橋させる等の常法により形成することができる。また、上記接着層およびガスバリヤー層も、常法により形成することができる。

【0013】一方、電気絶縁性の透明ガラスからなる透明基材（以下、透明ガラス基材という）の具体例としては、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、硼硅酸ガラス、高硅酸ガラス、無アルカリガラス等々の透明ガラス製のフィルム状物あるいは板状物が挙げられる。これらの透明ガラス基材のなかでも、透明導電膜中へのアルカリイオンの拡散が起こらない点でアルカリ成分を含有しないものが好ましい。

【0014】上述した透明高分子基材や透明ガラス基材等からなる透明基材は、その光透過率が70%以上であることが好ましい。70%未満では透明基材として不適である。透明基材としては光透過率が80%以上のものがより好ましく、更に好ましいものは光透過率が90%以上のものである。また、透明基材の厚さは目的とする導電性透明基材の用途や透明基材の材質等に応じて適宜選択されるが、概ね15μm～3mmが好ましく、50μm～2mmがより好ましい。

【0015】本発明の導電性透明基材では、上述した透明基材の上に、主要カチオン元素としてインジウム（In）および亜鉛（Zn）を含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜であって、Inの原子比In/（In+Zn）が0.55～0.80である透明導電膜が設けられている。ここで、Inの原子比In/（In+Zn）を前記の範囲に限定する理由は、0.55未満では導電性が低くなり、0.80を超えるとエッチング特性あるい

5

は耐温熱性が低下するからである。 I_n の原子比 $I_n/(I_n+Z_n)$ の好ましい範囲は0.60~0.75であり、特に好ましい範囲は0.65~0.75である。

【0016】上記非晶質酸化物は、主要カチオン元素として実質的にインジウム(I_n)および亜鉛(Z_n)のみを含有するものであってもよいし、主要カチオン元素としてインジウム(I_n)および亜鉛(Z_n)の他に価数が正3価以上である1種以上の第3元素を含有するものであってもよい。前記第3元素の具体例としては錫(S_n)、アルミニウム(A_1)、アンチモン(S_b)、ガリウム(G_a)、ゲルマニウム(G_e)等が挙げられるが、導電性が向上するという点で S_n を含有するものが特に好ましい。また、第3元素の含有量は、その総量の原子比(全第3元素)/($I_n+Z_n+全第3元素$)が0.2以下となる量であることが好ましい。第3元素の総量の原子比が0.2を超えると、イオンの散乱により導電性が低くなる。第3元素の総量の特に好ましい原子比は0.1以下である。なお、組成が同じであっても結晶化したものは非晶質のものより導電性に劣るので、本発明の導電性透明基材で利用する透明導電膜は非晶質のものに限定される。

【0017】上述の非晶質酸化物は、薄膜にすることでき透明導電膜として利用することが可能になる。このときの膜厚は用途や当該透明導電膜が設けられる基材の材質等に応じて適宜選択可能であるが、概ね3nm~300nmに応じて適宜選択可能である。3nm未満では導電性が不十分となり易い。一方、3000nmを超えると光透過性が低下したり、導電性透明基材を製造する過程や製造後に故意または不可避的に透明基材を変形させたときに透明導電膜にクラック等が生じやすくなる。透明導電膜の好ましい膜厚は5~1000nmであり、特に好ましい膜厚は10~800nmである。

【0018】上述した透明導電膜が前述した透明基材の上に設けられている本発明の導電性透明基材は、実用上十分な導電性および光透過性を有しており、かつ、この導電性透明基材を構成する透明導電膜は耐温熱性に優れており、高温度の環境下でも導電性の経時的な低下が小さく、安定した導電性を示す。さらに、前記透明導電膜はエッチング特性に優れている。このような特徴を有する本発明の導電性透明基材は、液晶表示素子用の透明電極、エレクトロルミネッセンス素子用の透明電極、太陽電池用の透明電極等、種々の用途の透明電極をエッチング法により形成する際の母材等として、あるいは帯電防止膜や窓ガラス等用の氷結防止ヒータ等として好適である。

【0019】なお、本発明の導電性透明基材は、透明導電膜が設けられていれる面とは反対の側の面に、ガスバリヤー層、ハードコート層、反射防止層等を有していてもよい。ガスバリヤー層の具体例としては、透明高分子基材の説明の中で例示したものと同じものが挙げられる。

6

また、ハードコート層の具体例としては、チタン系やシリカ系のハードコート剤、ポリメチルメタクリレート等の高分子、ポリフオスファゼン等の無機高分子等からなるものが挙げられる。そして、反射防止膜の具体例としては、低屈折率ポリマー、 MgF_2 や CaF_2 等のフッ化物、 SiO_2 、 BiO_2 、 Al_2O_3 等からなるものが挙げられる。

【0020】以上説明した本発明の導電性透明基材は、スパッタリング法、CVD法、スプレイバイロリシス、蒸着法等、種々の方法により製造することが可能であるが、透明導電膜の性能、生産性等の点から、以下に述べる本発明の方法により製造することが好ましい。

【0021】本発明の導電性透明基材の製造方法は、前述したように、透明基材上に、主要カチオン元素としてインジウム(I_n)および亜鉛(Z_n)を含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜であって、 I_n の原子比 $I_n/(I_n+Z_n)$ が0.55~0.80である透明導電膜をスパッタリング法により設けることを特徴とするものである。

【0022】ここで、前記透明基材については透明導電膜の説明の中で述べたとおりである。また、透明導電膜は、前述したように主要カチオン元素として実質的にインジウム(I_n)および亜鉛(Z_n)のみを含有する非晶質酸化物からなるものであってもよいし(以下、この透明導電膜を透明導電膜Iという)、主要カチオン元素としてインジウム(I_n)および亜鉛(Z_n)の他に価数が正3価以上である1種以上の第3元素を含有する非晶質酸化物からなるものであってもよい(以下、この透明導電膜を透明導電膜IIという)。

【0023】スパッタリングの方法はRFあるいはDCマグネットロンスパッタリング等でも反応性スパッタリングでもよく、使用するスパッタリングターゲットの組成やスパッタリング条件は、成膜しようとする透明導電膜の組成等に応じて適宜選択される。例えばRFあるいはDCマグネットロンスパッタリング法等により透明導電膜Iを設ける場合には、下記(i)~(ii)のスパッタリングターゲットを用いることが好ましい。

【0024】(i) 酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物からなる焼結体ターゲットで、 I_n の原子比 $I_n/(I_n+Z_n)$ が所定の値のもの。ここで、「 I_n の原子比 $I_n/(I_n+Z_n)$ が所定の値のもの」とは、最終的に得られる膜における I_n の原子比 $I_n/(I_n+Z_n)$ が0.55~0.80の範囲内の所望値となるものを意味するが、前記原子比が概ね0.45~0.80のものである。この焼結体ターゲットは、酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物からなる焼結体であってもよいし、 $I_{n2}O_3 (ZnO)_m (m=2~20)$ で表される六方晶層状化合物の1種以上から実質的になる焼結体であってもよいし、 $I_{n2}O_3 (ZnO)_m (m=2~20)$ で表される六方晶層状化合物の1種以上と I_{n2}

O_3 および／または ZnO とから実質的になる焼結体であってもよい。なお、六方晶層状化合物を表す前記式において m を $2 \sim 20$ に限定する理由は、 m が前記範囲外では六方晶層状化合物にならないからである。

【0025】(ii) 酸化物系ディスクと、このディスク上に配置した1個以上の酸化物系タブレットとからなるスパッタリングターゲット。酸化物系ディスクは、酸化インジウムまたは酸化亜鉛から実質的になるものであってもよいし、 In_2O_3 (ZnO) _{m} (m = $2 \sim 20$) でもよいし、 In_2O_3 (ZnO) _{n} (m = $2 \sim 20$) で表される六方晶層状化合物の1種以上から実質的になる焼結体であってもよいし、 In_2O_3 (ZnO) _{n} (m = $2 \sim 20$) で表される六方晶層状化合物の1種以上と In_2O_3 および／または ZnO とから実質的になる焼結体であってもよい。また、酸化物系タブレットとしては上記酸化物系ディスクと同様のものを使用することができる。酸化物系ディスクおよび酸化物系タブレットの組成並びに使用割合は、最終的に得られる膜における In の原子比 $\text{In}/(\text{In} + \text{Zn})$ が $0.55 \sim 0.80$ の範囲内の所望値となるように適宜決定される。

【0026】上記(i)～(ii)のいずれのスパッタリングターゲットも、その純度は98%以上であることが好ましい。98%未満では、不純物の存在により、得られる膜の耐湿熱性が低下したり、導電性が低下したり、光透過性が低下したりすることがある。より好ましい純度は99%以上であり、更に好ましい純度は99.9%以上である。また、焼結体ターゲットを用いる場合、このターゲットの相対密度は70%以上とすることが好ましい。相対密度が70%未満では、成膜速度の低下や膜質の低下をまねき易い。より好ましい相対密度は85%以上であり、更に好ましくは90%以上である。

【0027】ダイレクトスパッタリング法により透明導電膜Iを設ける場合のスパッタリング条件は、ダイレクトスパッタリングの方法やスパッタリングターゲットの組成、用いる装置の特性等により種々変つくるために一概に規定することは困難であるが、DCダイレクトスパッタリング法による場合には例えば以下のように設定することが好ましい。

【0028】・スパッタリング時の真空度およびターゲット印加電圧

スパッタリング時の真空度は $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ Torr (1.3 $\times 10^{-2} \sim 6.7 \times 10^0$ Pa程度)、より好ましくは $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ Torr (2.7 $\times 10^{-2} \sim 1.3 \times 10^0$ Pa程度)、更に好ましくは $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ Torr (4.0 $\times 10^{-2} \sim 6.7 \times 10^{-1}$ Pa程度)とする。また、ターゲット印加電圧は200～500Vが好ましい。スパッタリング時の真空度が 1×10^{-4} Torr に満たない (1×10^{-4} Torr よりも圧力が低い) とプラズマの安定性が悪く、 5×10^{-2} Torr よりも高い (5×10^{-2} Torr よりも圧力が高い) とスパッタリングターゲットへの印加電圧を高くすることが

できなくなる。また、ターゲット印加電圧が200V未満では良質の薄膜を得ることが困難になったり、成膜速度が制限されることがある。

【0029】・雰囲気ガス

雰囲気ガスとしては、アルゴンガス等の不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスが好ましい。不活性ガスとしてアルゴンガスを用いる場合、このアルゴンガスと酸素ガスとの混合比 (体積比) は概ね $1:1 \sim 99.99:0.01$ 、好ましくは $9:1 \sim 99.9:0.1$ とする。この範囲を外れると、低抵抗かつ光線透過率の高い膜が得られない場合がある。

【0030】・基板温度

基板温度 (透明基材の温度) は、透明基材の耐熱性に応じて、当該基材が熱により変形や変質を起こさない温度の範囲内で適宜選択される。基板温度が室温未満では冷却用の機器が別途必要になるため、製造コストが上昇する。また、基板温度を高温に加熱するにしたがつて製造コストが上昇する。透明基材として透明高分子基材を用いる場合には室温～200°Cが好ましく、200°Cを超えると透明高分子基材が変形することがある。また、透明ガラス基板を用いる場合には室温～400°Cが好ましく、400°Cを超えると透明ガラス基材が変形したり、高温に加熱することの効果が得られなくなる場合がある。

【0031】前述した(i)～(ii)等のスパッタリングターゲットを用いて上述したような条件でダイレクトスパッタリングを行うことにより、目的とする透明導電膜Iを透明基材上に設けることができる。

【0032】なお、前記(i)のスパッタリングターゲットの1つである、 In_2O_3 (ZnO) _{n} (m = $2 \sim 20$) で表される六方晶層状化合物の1種以上からなる焼結体ターゲット、および In_2O_3 (ZnO) _{n} (m = $2 \sim 20$) で表される六方晶層状化合物の1種以上と In_2O_3 および／または ZnO とから実質的になる焼結体は、例えば以下に述べる方法Aや方法Bにより得ることができる。

【0033】・方法A

まず、酸化インジウムまたは焼成により酸化インジウムになる化合物 (例えば塩化インジウム、硝酸インジウム、酢酸インジウム、水酸化インジウム、インジウムアルコキシド) と、酸化亜鉛または焼成により酸化亜鉛になる化合物 (例えば塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、水酸化亜鉛、亜鉛アルコキシド) とを、目的とするスパッタリングターゲットの組成に応じて所定量ずつ混合する。次に、得られた混合物を500～1200°Cで仮焼する。次いで、得られた仮焼物をボールミル、ロールミル、パールミル、ジェットミル等で粉碎して、粒子径が0.01～1.0 μm の範囲内でかつ粒子径の揃つた粉末を得る。なお、粉碎に先だって100～800°Cで還元処理を施してもよい。また、必要に応じて前記粉末の

仮焼、粉碎を所望回数繰り返してもよい。この後、上記粉末を所望形状に加圧成形し、成形物を800～1700°Cで焼結する。このとき、必要に応じてポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリワックス、オレイン酸等を焼結助剤として用いてよい。このようにして焼結まで行うことにより、目的とする焼結体を得ることができる。

【0034】・方法B

まず、水溶性インジウム化合物（例えば塩化インジウム、硝酸インジウム、酢酸インジウム、水酸化インジウム、インジウムアルコキシド）の所定量と水溶性亜鉛化合物（例えば塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、水酸化亜鉛、亜鉛アルコキシド）の所定量とを用いて溶液を調製し、この溶液とアルカリ性溶液とを反応させて沈殿物を生成させる。次に、この沈殿物を40～200°Cで乾燥した後に400～900°Cで焼成し、この焼成により得られた焼成物をボールミル、ロールミル、パールミル、ジェットミル等で粉碎して、粒子径が0.01～1.0 μm の範囲内でかつ粒子径の揃った粉末を得る。なお、粉碎に先だって100～800°Cで還元処理を施してもよい。この後、前記粉末を所望形状に成形し、900～1700°Cで焼結する。このとき、必要に応じてポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリワックス、オレイン酸等を焼結助剤として用いてよい。このようにして焼結まで行うことにより、目的とする焼結体を得られる。

【0035】次に、反応性スパッタリング法によって、透明基材上に透明導電膜Iを設ける場合について説明する。反応性スパッタリング法により透明導電膜Iを設ける場合には、スパッタリングターゲットとして、インジウムと亜鉛との合金からなるものであって、Inの原子比In/(In+Zn)が所定の値のものを用いることが好ましい。ここで、「Inの原子比In/(In+Zn)が所定の値のもの」とは、最終的に得られる膜におけるInの原子比In/(In+Zn)が0.55～0.80の範囲内の所望値となるものを意味するが、前記原子比が概ね0.45～0.80のものである。

【0036】この合金ターゲットは、例えば、溶融インジウム中に亜鉛の粉末またはチップの所定量を分散させた後、これを冷却することにより得られる。なお、この合金ターゲットの純度は、前述した(i)～(ii)のスパッタリングターゲットと同様の理由から98%以上であることが好ましい。より好ましい純度は99%以上であり、更に好ましい純度は99.9%以上である。

【0037】反応性スパッタリングを行う場合のスパッタリング条件は、スパッタリングターゲットの組成や用いる装置の特性等により種々変ってくるために一概に規定することは困難であるが、スパッタリング時の真空度、ターゲット印加電圧、基板温度および雰囲気ガスあるいは不活性ガスと酸素ガスの混合比については、先に

例示したDCダイレクトスパッタリングの条件と同様である。

【0038】前述した合金ターゲットを用いて上述のような条件で反応性スパッタリングを行うことにより、目的とする透明導電膜Iを透明基材上に設けることができる。

【0039】次に、ダイレクトスパッタリング法等により所定の基材上に透明導電膜IIを設ける場合について説明する。ダイレクトスパッタリング法等により透明導電膜IIを設ける場合には、下記(iii)～(iv)のものをスパッタリングターゲットとして用いることが好ましい。

【0040】(iii) 酸化インジウムと酸化亜鉛の他に価数が正3価以上である1種以上の第3元素の酸化物を含有させた組成物からなる焼結体ターゲットで、Inの原子比In/(In+Zn)および第3元素の総量の原子比(全第3元素)/(In+Zn+全第3元素)がそれぞれ所定値のもの。ここで、「Inの原子比In/(In+Zn)が所定の値のもの」とは、最終的に得られる膜におけるInの原子比In/(In+Zn)が0.55～0.80の範囲内の所望値となるものを意味するが、前記原子比が概ね0.45～0.80のものである。また、「第3元素の総量の原子比(全第3元素)/(In+Zn+全第3元素)が所定値のもの」とは、最終的に得られる膜における第3元素の総量の原子比(全第3元素)/(In+Zn+全第3元素)が0.2

以下の所望値となるものを意味するが、前記原子比が概ね0.1以下のものが好ましい。また、第3元素の具体例としては、本発明の透明導電膜の説明の中で述べたように、Sn, Al, Sb, Ga, Ge等が挙げられ、特にSnが好ましい。この焼結体ターゲットは、酸化インジウムと酸化亜鉛と少なくとも1種の第3元素の酸化物との混合物から実質的になる焼結体であってもよいし、In₂O₃(ZnO)_m(m=2～20)で表される六方晶層状化合物に少なくとも1種の前記第3元素を含有させてなる化合物の1種以上から実質的になる焼結体であってもよいし、In₂O₃(ZnO)_m(m=2～20)で表される六方晶層状化合物に少なくとも1種の前記第3元素を含有させてなる化合物の1種以上とIn₂O₃および/またはZnOとから実質的になる焼結体であってもよい。

【0041】(iv) 酸化物系ディスクと、このディスク上に配置した1個以上の酸化物系タブレットとからなるもの。酸化物系ディスクは、酸化インジウムまたは酸化亜鉛から実質的になるものであってもよいし、価数が正3価以上である1種以上の第3元素の酸化物と酸化インジウムおよび/または酸化亜鉛との混合物からなるものであってもよいし、In₂O₃(ZnO)_m(m=2～20)で表される六方晶層状化合物の1種以上に少なくとも1種の前記第3元素を含有させてなる化合物(例えばZn_mIn_nAl₁O_{n+3}(m=2～7)で表される酸化

11

インジウム・酸化亜鉛・酸化アルミニウムの六方晶層状化合物や、 $Zn_m InGaO_{m+3}$ ($m=2 \sim 7$) で表される酸化インジウム・酸化亜鉛・酸化ガリウムの六方晶層状化合物等) から実質的になる焼結体であってもよいし、 $In_2 O_3$ (ZnO) $_m$ ($m=2 \sim 20$) で表される六方晶層状化合物に少なくとも1種の前記第3元素を含有させてなる化合物の1種以上と $In_2 O_3$ および/または ZnO とから実質的になる焼結体であってもよい。また、酸化物系タブレットとしては上述した酸化物系ディスクと同様のものを使用することができる。あるいは、 $Zn_2 SnO_4$ 、 $Zn_7 Sb_2 O_{12}$ 、 $ZnAl_2 O_4$ 等のスピネル構造化合物から実質的になるものや、 $ZnSb_2 O_6$ 等の三重ルチル構造化合物から実質的になるものを用いることもできる。

【0042】第3元素は酸化物系ディスクおよび酸化物系タブレットの少くとも一方に含まれていればよく、酸化物系ディスクおよび酸化物系タブレットの組成並びに使用割合は、最終的に得られる膜における In の原子比 $In/(In+Zn)$ が 0.55~0.80 の範囲内の所望値で、かつ第3元素の総量の原子比(全第3元素) / ($In+Zn+全第3元素$) が 0.2 以下の所望値となるように適宜決定される。

【0043】上記(iii)~(iv)のいずれのスパッタリングターゲットも、その純度は 98% 以上であることが好ましい。98%未満では、不純物の存在により、得られる膜の耐温熱性が低下したり、導電性が低下したり、光透過性が低下したりすることがある。より好ましい純度は 99% 以上であり、更に好ましい純度は 99.9% 以上である。また、焼結体ターゲットを用いる場合、このターゲットの相対密度は 70% 以上とすることが好ましい。相対密度が 70% 未満では、成膜速度の低下や膜質の低下をまねき易い。より好ましい相対密度は 85% 以上であり、更に好ましくは 90% 以上である。

【0044】ダイレクトスパッタリング法により透明導電膜 II を設ける場合のスパッタリング条件も、ダイレクトスパッタリングの方法やスパッタリングターゲットの組成、用いる装置の特性等により種々変ってくるために一概に規定することは困難であるが、DCダイレクトスパッタリング法による場合には、この方法により透明導電膜 II を設ける場合と同様に設定することができる。

【0045】前述した(iii)~(iv)等のスパッタリングターゲットを用いて上述したような条件でダイレクトスパッタリングを行うことにより、目的とする透明導電膜 II を透明基材上に設けることができる。

【0046】なお、上記(iii)のスパッタリングターゲットの1つである、 $In_2 O_3$ (ZnO) $_m$ ($m=2 \sim 20$) で表される六方晶層状化合物に少なくとも1種の第3元素を含有させてなる化合物の1種以上から実質的になる焼結体、および $In_2 O_3$ (ZnO) $_m$ ($m=2 \sim 20$) で表される六方晶層状化合物に少なくとも1種

の第3元素を含有させてなる化合物の1種以上と $In_2 O_3$ および/または ZnO とから実質的になる焼結体は、例えば、出発原料に所望の第3元素の酸化物または焼成により所望の第3元素の酸化物となる化合物を所定量加える以外は前述した方法 A と同様にして得ることができる。また、水溶性インジウム化合物および水溶性亜鉛化合物の他に所望の第3元素の水溶性化合物を溶解させた溶液とアルカリ性溶液とを反応させて沈殿物を生成させる以外は方法 B と同様にして得ることができる。

【0047】例えば第3元素として錫 (Sn) を含有する焼結体を方法 A に準じて得る場合には、酸化錫または焼成により酸化錫となる化合物、具体的には酢酸錫、しゅう酸錫、錫アルコキシド(ジメトキシ錫、ジエトキシ錫、ジアロポキシ錫、ジブトキシ錫、テトラメトキシ錫、テトラエトキシ錫、テトラブロボキシ錫、テトラブ

トキシ錫等)、塩化錫、フッ化錫、硝酸錫、硫酸錫等を出発原料に所望量加え、方法 B に準じて得る場合には水溶性錫化合物として前述の「焼成により酸化錫となる化合物」の所望量を加える。

【0048】また、第3元素としてアルミニウム (A1) を含有する焼結体を方法 A に準じて得る場合には、酸化アルミニウムまたは焼成により酸化アルミニウムとなる化合物、具体的には塩化アルミニウム、アルミニウムアルコキシド(トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム等)、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、しゅう酸アルミニウム等を出発原料に所望量加え、方法 B に準じて得る場合には水溶性アルミニウム化合物として前述の「焼成により酸化アルミニウムとなる化合物」の所望量を加える。

【0049】第3元素としてアンチモン (Sb) を含有する焼結体を方法 A に準じて得る場合には、酸化アンチモンまたは焼成により酸化アンチモンとなる化合物、具体的には塩化アンチモン、フッ化アンチモン、アンチモンアルコキシド(トリメトキシアンチモン、トリエトキシアンチモン、トリプロポキシアンチモン、トリブトキシアンチモン等)、硫酸アンチモン、水酸化アンチモン等を出発原料に所望量加え、方法 B に準じて得る場合には水溶性アンチモン化合物として前述の「焼成により酸化アンチモンとなる化合物」の所望量を加える。

【0050】第3元素としてガリウム (Ga) を含有する焼結体を方法 A に準じて得る場合には、酸化ガリウムまたは焼成により酸化ガリウムとなる化合物、具体的には塩化ガリウム、ガリウムアルコキシド(トリメトキシガリウム、トリエトキシガリウム、トリプロポキシガリウム、トリブトキシガリウム等)、硫酸ガリウム等を出発原料に所望量加え、方法 B に準じて得る場合には水溶性ガリウム化合物として前述の「焼成により酸化ガリウムとなる化合物」の所望量を加える。

【0051】そして、第3元素としてゲルマニウム (Ge)

13

e) を含有する焼結体を方法Aに準じて得る場合には、酸化ゲルマニウムまたは焼成により酸化ゲルマニウムとなる化合物、具体的には塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムアルコキシド（テトラメトキシゲルマニウム、テトラメトキシゲルマニウム、テトラブロボキシゲルマニウム、テトラブロキシゲルマニウム等）等を出発原料に所望量加え、方法Bに準じて得る場合には水溶性ゲルマニウム化合物として前述の「焼成により酸化ゲルマニウムとなる化合物」の所望量を加える。

【0052】次に、反応性スパッタリング法により透明基材上に透明導電膜IIを設ける場合について説明する。反応性スパッタリング法により透明導電膜IIを設ける場合には、インジウムと亜鉛と価数が正3価以上である少なくとも1種の第3元素との合金からなるものであって、Inの原子比In/(In+Zn)および第3元素の総量の原子比（全第3元素）/(In+Zn+全第3元素)がそれぞれ所定値であるものをスパッタリングターゲットとして用いることが好ましい。

【0053】ここで、「Inの原子比In/(In+Zn)が所定の値のもの」とは、最終的に得られる膜におけるInの原子比In/(In+Zn)が0.55～0.80の範囲内の所望値となるものを意味するが、前記原子比が概ね0.45～0.80のものである。また、「第3元素の総量の原子比（全第3元素）/(In+Zn+全第3元素)が所定値のもの」とは、最終的に得られる膜における第3元素の総量の原子比（全第3元素）/(In+Zn+全第3元素)が0.2以下の所望値となるものを意味するが、前記原子比が概ね0.1以下となるものが好ましい。第3元素の具体例としては、本発下のものが好ましい。第3元素の具体例としては、本発明の透明導電膜の説明の中で述べたように、Sn, A₁, Sb, Ga, Ge等が挙げられ、特にSnが好ましい。

【0054】この合金ターゲットは、例えば、溶融インジウム中に亜鉛の粉末またはチップの所定量並びに第3元素の単体（固体）の粉末またはチップの所定量を分散させた後、これを冷却することにより得られる。また、させた後、これを冷却することにより得られる。また、させた後、これを冷却することにより得られる。なお、この合金ターゲットの純度は、前述した(iii)～(v)のスパッタリングターゲットと同様の理由から98%以上であることが好ましい。より好ましい純度は99%以上であり、更に好ましい純度は99.9%以上である。

【0055】反応性スパッタリング法により透明導電膜IIを設ける場合のスパッタリング条件も、スパッタリングターゲットの組成や用いる装置の特性等により種々変ってくために一概に規定することは困難であるが、この方法により透明導電膜Iを設ける場合と同様に設定することができる。

10

【0056】前述した合金ターゲットを用いて上述のような条件で反応性スパッタリングを行うことにより、目的とする透明導電膜IIを透明基材上に設けることができる。

【0057】以上説明したスパッタリング法により所定の透明基材上に透明導電膜Iまたは透明導電膜IIを設けることにより、目的とする本発明の導電性透明基材を得ることができる。このときの透明導電膜Iまたは透明導電膜IIの膜厚は、前述した本発明の導電性透明基材の説明の中で述べたように、目的とする導電性透明基材の用途や透明導電膜が設けられる基材の材質等に応じて適宜選択されるが、概ね3nm～3000nmの範囲内である。そして、透明導電膜Iおよび透明導電膜IIのいずれを設ける場合でも好ましい膜厚は5～1000nmであり、特に好ましい膜厚は10～800nmである。

【0058】なお本発明の導電性透明基材は、前述したように透明導電膜が設けられていれる面とは反対の側の面にガスバリヤー層、ハードコート層、反射防止層等を有していてもよいわけであるが、これらの層の形成は透明導電膜の形成に先立て行ってもよいし、透明導電膜の形成後に行ってもよい。ガスバリヤー層、ハードコート層、反射防止層等の形成は、常法により行うことができる。

【0059】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1

透明高分子基材として厚さ125μmの2軸延伸ポリエチレンフィルムを用い、スパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物でInの原子比In/(In+Zn)が0.67である焼結体を用いて、以下の要領で導電性透明フィルムを製造した。また、透明高分子基材をDCマグネットロンドライエクストラッタリング装置に装着し、真空槽内を1×10⁻⁵Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス（純度99.99%）と酸素ガス（純度99.999%）との混合ガス（Ar:O₂=1000:2.8（体積比））を真空圧2×10⁻³Torrまで導入し、ターゲット印加電圧を420Vに、また基板温度を60°Cにそれぞれ設定して、DCマグネットロンドライエクストラッタリングにより膜厚250nmの透明導電膜Iを透明高分子基材上に成膜した。なお、透明導電膜Iの膜厚はスローン（Sloan）社製のDEKTAK3030を用いた触針法により測定した（以下の実施例および比較例においても同じ）。

【0060】このようにして得られた導電性透明フィルムでは、透明導電膜IにおけるInの原子比In/(In+Zn)はICP分析（誘導結合プラズマ発光分光分析；使用機種はセイコー電子工業社製のSPS-1500VR。以下の実施例および比較例においても同じ。）の結果、スパッタリングターゲットと同一の0.67で

50

15

あった。また、X線回折測定（使用機種はリガク社製のロータフレックスRU-200B。以下の実施例および比較例においても同じ。）によりこの透明導電膜Iの結晶性を調べた結果、非晶質であることが判明した。X線回折結果を図1に示す。

【0061】また、この導電性透明フィルムの光線透過率をUV分光測定（使用機種は日立製作所製のU-3210、試験光の波長=550nm）により行うと共に、透明導電膜Iの表面抵抗を四端子法（使用機種は三菱油化社製のロレスタFP）により測定した。また、40°C、90%RHの条件で耐温熱性試験を行い、試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を同様にして測定した。さらに、塩酸：硝酸：水の割合が1:0.08:1（モル比）のエッチング液を水で10倍に稀釀した液に上記の導電性透明フィルムを浸漬し、抵抗値が2MΩ以下になった時間から透明導電膜Iのエッチング速度を算出した。これらの結果を表1に示す。

【0062】実施例2

透明高分子基材として厚さ125μmの2軸延伸ポリエスチルフィルムを用い、スパッタリングターゲットとしてインジウムと亜鉛との合金でInの原子比In/(In+Zn)が0.67のものを用いて、以下の要領で導電性透明フィルムを製造した。まず、透明高分子基材をスパッタリング装置に装着し、真空槽内を 1×10^{-5} Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス（純度99.99%）と酸素ガス（純度99.99%）との混合ガス（Ar:O₂=1000:2.8（体積比））を真空圧 2×10^{-3} Torrまで導入し、ターゲット印加電圧を420Vに、また基板温度を140°Cにそれぞれ設定して、反応性スパッタリングにより膜厚280nmの透明導電膜Iを透明高分子基材上に成膜した。

【0063】このようにして得られた導電性透明フィルムでは、透明導電膜Iは酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物からなり、この透明導電膜IにおけるInの原子比In/(In+Zn)はICP分析の結果0.67であった。また、X線回折により透明導電膜Iの結晶性を調べた結果、非晶質であることが判明した。また、この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜Iの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐温熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Iのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0064】実施例3

透明高分子基材として厚さ125μmの2軸延伸ポリエスチルフィルムを用い、スパッタリングターゲットとしてインジウムと亜鉛とSnとを含有する合金で、Inの原子比In/(In+Zn)が0.67、第3元素であるSnの原子比Sn/(In+Zn+Sn)が0.04

のものを用いて、以下の要領で導電性透明フィルムを製造した。まず、透明高分子基材をスパッタリング装置に装着し、真空槽内を 1×10^{-5} Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス（純度99.99%）と酸素ガス（純度99.99%）との混合ガス（Ar:O₂=1000:2.8（体積比））を真空圧 3×10^{-3} Torrまで導入し、ターゲット印加電圧を350Vに、また基板温度を80°Cにそれぞれ設定して、反応性スパッタリングにより膜厚300nmの透明導電膜IIを透明高分子基材上に成膜した。

【0065】このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜IIの組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)は0.67、第3元素であるSnの原子比Sn/(In+Zn+Sn)は0.04であった。また、この透明導電膜IIの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜IIの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐温熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜IIのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0066】実施例4

透明高分子基材として厚さ125μmの2軸延伸ポリエスチルフィルムを用い、スパッタリングターゲットとしてIn₂O₃ (ZnO)₄で表される六方晶層状化合物と酸化インジウム (In₂O₃) とからなる焼結体ターゲット (Inの原子比In/(In+Zn)=0.67) を用いて、以下の要領で導電性透明フィルムを製造した。まず、透明高分子基材をRFマグネットロンドイレクトスパッタリング装置に装着し、真空槽内を 5×10^{-5} Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス（純度99.99%）と酸素ガス（純度99.99%）との混合ガス（Ar:O₂=1000:2.8（体積比））を真空圧 3×10^{-3} Paまで導入し、スパッタ出力を100Wに、また基板温度を20°Cにそれぞれ設定して、RFマグネットロンドイレクトスパッタリングにより膜厚200nmの透明導電膜²を透明高分子基材上に成膜した。

【0067】このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜Iの組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)は0.70であった。また、この透明導電膜Iの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜Iの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐温熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Iのエッチング速度

20°C
200nm

17

を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0068】実施例5

スパッタリングターゲットとして In_2O_3 (ZnO)₄ で表される六方晶層状化合物と酸化インジウム (In_2O_3) とからなる焼結体ターゲットであって、 In の原子比 $In/(In+Zn)$ が 0.70 のものを用いた以外は実施例4と同様にして、膜厚 200 nm の透明導電膜 I を透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜 I の組成を ICP により測定したところ、 In の原子比 $In/(In+Zn)$ は 0.74 であった。また、この透明導電膜 I の結晶性を X 線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜 I の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間 1000 時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜 I のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0069】実施例6

RF マグネットロンダイレクトスパッタリング装置の代わりに DC マグネットロンダイレクトスパッタリング装置を用いた以外は実施例5と同様にして、膜厚 200 nm の透明導電膜 I を透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜 I の組成を ICP により測定したところ、 In の原子比 $In/(In+Zn)$ は 0.73 であった。また、この透明導電膜 I の結晶性を X 線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜 I の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間 1000 時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜 I のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0070】実施例7

スパッタリングターゲットとして In_2O_3 (ZnO)₄ で表される六方晶層状化合物と酸化インジウム (In_2O_3) とからなる焼結体ターゲットであって、 In の原子比 $In/(In+Zn)$ が 0.75 のものを用いた以外は実施例4と同様にして、膜厚 180 nm の透明導電膜 I を透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜 I の組成を ICP により測定したところ、 In の原子比 $In/(In+Zn)$ は 0.79 であった。また、この透明導電膜 I の結晶性を X 線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜 I の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験

を行って試験時間 1000 時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜 I のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0071】実施例8

成膜時の基板温度を 80°C にした以外は実施例7と同様にして、膜厚 200 nm の透明導電膜 I を透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜 I の組成を ICP により測定したところ、 In の原子比 $In/(In+Zn)$ は 0.78 であった。また、この透明導電膜 I の結晶性を X 線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜 I の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間 1000 時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜 I のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0072】実施例9

スパッタリングターゲットとして In_2O_3 (ZnO)₄ で表される六方晶層状化合物と酸化インジウム (In_2O_3) とからなる焼結体ターゲットであって、 In の原子比 $In/(In+Zn)$ が 0.75 のものを用いた以外は実施例6と同様にして、膜厚 220 nm の透明導電膜 I を透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜 I の組成を ICP により測定したところ、 In の原子比 $In/(In+Zn)$ は 0.79 であった。また、この透明導電膜 I の結晶性を X 線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜 I の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間 1000 時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜 I のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0073】実施例10

スパッタリングターゲットとして In_2O_3 (ZnO)₄ で表される六方晶層状化合物に酸化錫を含有させた化合物からなる焼結体ターゲットであって、 In の原子比 $In/(In+Zn)$ が 0.75、第3元素である Sn の原子比 $Sn/(In+Zn+Sn)$ が 0.04 であるものを用いた以外は実施例4と同様にして、膜厚 200 nm の透明導電膜 II を透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムでは、透明導電膜 II は酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物に Sn の酸化物が含有された組成物からなり、ICP 分析の結果、 In の原子比 $In/(In+Zn)$ は 0.78、第3元素である Sn の原子比 $Sn/(In+Zn+Sn)$

50

は0.04であった。また、この透明導電膜IIの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜IIの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜IIのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0074】実施例1.1

透明高分子基材の上に厚さ1μmのエポキシ樹脂（エポキシアクリレート）層をスピンドルコート法により設け、UV照射により前記エポキシ樹脂を架橋させて架橋性樹脂層を設けた。この後は実施例4と同様にして、前記架橋性樹脂層上に膜厚200nmの透明導電膜Iを成膜した。

【0075】このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜Iの組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)は0.70であった。また、この透明導電膜Iの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜Iの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Iのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0076】比較例1

スパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化錫の複合酸化物（ITO）からなる焼結体であって、InとSnの原子比In/Snが9/1である焼結体を用い、かつ成膜時の基板温度を80°Cとした以外は実施例1と同様にして、膜厚300nmの透明導電膜を透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、In₂O₃の鋭いピークが認められた。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0077】比較例2

スパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化錫の複合酸化物（ITO）からなる焼結体であって、InとSnの原子比In/Snが9/1である焼結体を用いた以外は実施例4と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜を透明高分子基材上に成膜した。このようにして

得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、わずかにIn₂O₃のピークが認められた。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0078】比較例3

スパッタリングターゲットとして酸化亜鉛を含有する酸化インジウムターゲット（Inの原子比In/(In+Zn)が0.90である焼結体）を用いた以外は実施例4と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜を透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜の組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)は0.93であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0079】比較例4

スパッタリングターゲットとして酸化亜鉛を含有する酸化インジウムターゲット（Inの原子比In/(In+Zn)が0.93である焼結体）を用いた以外は実施例4と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜を透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜の組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)は0.97であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0080】比較例5

スパッタリングターゲットとして酸化亜鉛を含有する酸化インジウムターゲット（Inの原子比In/(In+Zn)が0.93である焼結体）を用いた以外は実施例8と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜を透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜の組成をICPにより

21

測定したところ、 In の原子比 $In/(In+Zn)$ は0.97であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、わずかに In_2O_3 のピークが認められた。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐温熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜の実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0081】比較例6

スパッタリングターゲットとして直径4インチの酸化亜鉛ディスクの上に酸化インジウムタブレット（直径10mm、厚さ5mm）3個を配置したものを用いた以外は実施例4と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜を

10

透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜の組成をICPにより測定したところ、 In の原子比 $In/(In+Zn)$ は0.12であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、非品質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐温熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0082】

【表1】

表 1

Inの原子比	第3元素*	結晶性	光線透過率(%)		表面抵抗(Ω/□)	比抵抗*2	膜厚(μ)	エッチング速度(cm/分)
			試験前	試験後				
0.67	—	非晶質	82.1	81.6	13.0	14.0	3.3	3.5
実施例1	0.67	—	非晶質	81.2	81.1	12.0	13.0	3.4
実施例2	0.67	—	非晶質	83.0	82.6	6.0	7.0	1.8
実施例3	0.67	Sn(0.04)	非晶質	83.5	83.2	21.0	22.5	4.2
実施例4	0.70	—	非晶質	83.2	83.0	20.0	21.5	4.0
実施例5	0.74	—	非晶質	82.6	82.3	16.2	17.5	3.2
実施例6	0.73	—	非晶質	83.6	83.3	21.5	23.0	3.9
実施例7	0.79	—	非晶質	81.9	81.7	19.2	20.5	3.8
実施例8	0.78	—	非晶質	82.2	81.9	14.7	15.8	3.2
実施例9	0.79	—	非晶質	82.0	81.8	18.5	20.0	4.1
実施例10	0.78	Sn(0.04)	非晶質	83.4	83.2	21.1	22.5	4.2
実施例11	0.70	—	非晶質	82.2	81.5	18.0	19.5	3.5
比較例1	(ITO)	—	結晶質	82.6	81.5	28.0	56.2	5.6
比較例2	(ITO)	—	微結晶	83.7	83.1	28.5	29.0	5.7
比較例3	0.93	—	非晶質	83.2	82.5	27.0	28.5	5.4
比較例4	0.97	—	非晶質	81.8	80.2	21.0	38.0	4.2
比較例5	0.97	—	微結晶	81.2	81.1	31.5	36.0	7.2
比較例6	0.12	—	非晶質	—	—	—	—	—

*1: カッコ内の数値は第3元素の原子比(第3元素) / (In + Zn + 第3元素) を示す。

*2: 単位は $\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$

【0083】表1から明らかなように、実施例1～実施例11で得られた各導電性透明フィルムは、実用上十分な導電性および光透過性を有している。そして、各導電性透明フィルムは、耐温熱性試験の前後で表面抵抗(比抵抗)の変化が小さいことから、耐温熱性に優れていることがわかる。また、実施例1～実施例11で得られた各導電性透明フィルムを構成する透明導電膜(透明導電膜Iまたは透明導電膜II)は、そのエッティング速度が高いことから、エッティング特性に優れていることがわかる。

【0084】一方、透明導電膜として結晶質のITO膜を設けた比較例1の導電性透明フィルムは実用上十分な*50

*導電性および光透過性を有してはいるものの、耐温熱性試験の前後で表面抵抗が大きく変化していることから、耐温熱性には劣ることがわかる。また、この導電性透明フィルムを構成する透明導電膜(ITO膜)のエッティング速度は低い。同様のことが、透明導電膜として微結晶質のITO膜を設けた比較例2の導電性透明フィルムについてもいえる。また、比較例3および比較例4のものは耐温熱性に優れてはいるが、導電性およびエッティング特性(エッティング速度)の点で実施例1～実施例11のものよりも劣る。そして、比較例5および比較例6のものは導電性が低い。

【0085】実施例12

透明ガラス基材として厚さ125μmの無アルカリガラスを用い、スパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物でInの原子比In/(In+Zn)が0.67である焼結体を用いて、以下の要領で導電性透明ガラスを製造した。まず、透明ガラス基材をDCマグネットロンダイレクトスパッタリング装置に装着し、真空槽内を 1×10^{-5} Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス(純度99.99%)と酸素ガス(純度99.99%)との混合ガス($A_r : O_2 = 1000 : 2.8$ (体積比))を真空圧 2×10^{-3} Torrまで導入し、ターゲット印加電圧を420Vに、また基板温度を240°Cにそれぞれ設定して、DCマグネットロンダイレクトスパッタリングにより膜厚310nmの透明導電膜Iを透明ガラス基材上に成膜した。

【0086】このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜Iの組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)はスパッタリングターゲットと同一の0.67であった。また、この透明導電膜Iの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜Iの表面抵抗を実施例1と同様に測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Iのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0087】実施例13

透明ガラス基材として厚さ125μmの無アルカリガラスを用い、スパッタリングターゲットとしてインジウムと亜鉛との合金でInの原子比In/(In+Zn)が0.67のものを用いて、以下の要領で導電性透明ガラスを製造した。まず、透明ガラス基材をスパッタリング装置に装着し、真空槽内を 1×10^{-5} Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス(純度99.99%)と酸素ガス(純度99.99%)との混合ガス($A_r : O_2 = 1000 : 2.8$ (体積比))を真空圧 2×10^{-3} Torrまで導入し、ターゲット印加電圧を420Vに、また基板温度を240°Cにそれぞれ設定して、反応性スパッタリングにより膜厚280nmの透明導電膜Iを透明ガラス基材上に成膜した。

【0088】このようにして得られた導電性透明ガラスでは、透明導電膜Iは酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物からなり、この透明導電膜IにおけるInの原子比In/(In+Zn)はICP分析の結果0.67であった。また、X線回折により透明導電膜Iの結晶性を調べた結果、非晶質であることが判明した。また、この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜Iの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして

測定した。さらに、透明導電膜Iのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0089】実施例14

透明ガラス基材として厚さ125μmの無アルカリガラスを用い、スパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物に酸化錫を含有させた組成物からなる焼結体であって、Inの原子比In/(In+Zn)が0.67、第3元素であるSnの原子比Sn/(In+Zn+Sn)が0.04である焼結体を用いて、以下の要領で導電性透明ガラスを製造した。まず、透明ガラス基材をDCマグネットロンダイレクトスパッタリング装置に装着し、真空槽内を 1×10^{-5} Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス(純度99.99%)と酸素ガス(純度99.99%)との混合ガス($A_r : O_2 = 1000 : 2.8$ (体積比))を真空圧 3×10^{-3} Torrまで導入し、ターゲット印加電圧を350Vに、また基板温度を210°Cにそれぞれ設定して、DCマグネットロンダイレクトスパッタリングにより膜厚300nmの透明導電膜IIを透明ガラス基材上に成膜した。

【0090】このようにして得られた導電性透明ガラスでは、透明導電膜IIは酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物にSnの酸化物が含有された組成物からなり、ICP分析の結果、Inの原子比In/(In+Zn)は0.67、第3元素であるSnの原子比Sn/(In+Zn+Sn)は0.04であった。また、この透明導電膜IIの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。

【0091】この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜IIの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜IIのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0092】実施例15

透明ガラス基材として厚さ125μmの無アルカリガラスを用い、スパッタリングターゲットとして In_2O_3 (ZnO)₄で表される六方晶層状化合物と酸化インジウム(In_2O_3)からなる焼結体ターゲット(Inの原子比In/(In+Zn)=0.67)を用いて、以下の要領で導電性透明ガラスを製造した。まず、透明ガラス基材をRFマグネットロンダイレクトスパッタリング装置に装着し、真空槽内を 5×10^{-5} Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス(純度99.99%)と酸素ガス(純度99.99%)との混合ガス($A_r : O_2 = 1000 : 2.8$ (体積比))を真空圧 3×10^{-3} Paまで導入し、スパッタ出力を100Wに、また基板温度を20°Cにそれぞれ設定して、RFマグネットロンダイレクトスパッタリングにより膜厚200nmの透明導

電膜Ⅰを透明ガラス基材上に成膜した。

【0093】このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜Ⅰの組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)は0.70であった。また、この透明導電膜Ⅰの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜Ⅰの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Ⅰのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0094】実施例16

スパッタリングターゲットとしてIn₂O₃(ZnO)で表される六方晶層状化合物と酸化インジウム(In₂O₃)からなる焼結体ターゲットであって、Inの原子比In/(In+Zn)が0.70のものを用いた以外は実施例15と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜Ⅰを透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜Ⅰの組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)は0.74であった。また、この透明導電膜Ⅰの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜Ⅰの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Ⅰのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0095】実施例17

成膜時の基板温度を200°Cにした以外は実施例16と同様にして、膜厚250nmの透明導電膜Ⅰを透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜Ⅰの組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)は0.73であった。また、この透明導電膜Ⅰの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜Ⅰの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Ⅰのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0096】実施例18

RFマグネットロンダイレクトスパッタリング装置の代わりにDCマグネットロンダイレクトスパッタリング装置を用いた以外は実施例16と同様にして、膜厚250nm

の透明導電膜Ⅰを透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜Ⅰの組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)は0.73であった。また、この透明導電膜Ⅰの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜Ⅰの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Ⅰのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0097】実施例19

スパッタリングターゲットとして直径4インチの酸化インジウムディスクの上に酸化亜鉛タブレット(直径10mm、厚さ5mm)5個を配置したものを用いた以外は実施例15と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜Ⅰを透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜Ⅰの組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)は0.72であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0098】比較例7

スパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化錫の複合酸化物(ITO)からなる焼結体であって、InとSnの原子比In/Snが9/1である焼結体を用いた以外は実施例12と同様にして、膜厚350nmの透明導電膜を透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、In₂O₃の鋭いピークが認められた。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0099】比較例8

スパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化錫の複合酸化物(ITO)からなる焼結体であって、InとSnの原子比In/Snが9/1である焼結体を用いた以外は実施例15と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜を透明ガラス基材上に成膜した。このように

して得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、わずかに In_2O_3 のピークが認められた。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0100】比較例9

スパッタリングターゲットとして酸化亜鉛を含有する酸化インジウムターゲット（Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.90である焼結体）を用いた以外は実施例15と同様にして、膜厚250nmの透明導電膜を透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜の組成をICPにより測定したところ、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ は0.93であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0101】比較例10

スパッタリングターゲットとして酸化亜鉛を含有する酸化インジウムターゲット（Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.90である焼結体）を用いた以外は実施例17と同様にして、膜厚250nmの透明導電膜を透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜の組成をICPにより測定したところ、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ は0.93であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同

40

様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0102】比較例11

スパッタリングターゲットとして酸化亜鉛を含有する酸化インジウムターゲット（Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.93である焼結体）を用いた以外は実施例18と同様にして、膜厚250nmの透明導電膜を透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜の組成をICPにより測定したところ、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ は0.97であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0103】比較例12

スパッタリングターゲットとして直径4インチの酸化亜鉛ディスクの上に酸化インジウムタブレット（直径10mm、厚さ5mm）3個を配置したものを用いた以外は実施例15と同様にして、膜厚220nmの透明導電膜を透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜の組成をICPにより測定したところ、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ は0.12であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0104】

【表2】

2
四

試験番号	試験前	試験後	表面抵抗 (Ω/□)		比抵抗	膜厚 (μm)	速度 (mm/分)	
			試験前	試験後				
実施例12 Inの原子比 0.67	—	—	結晶系 非晶質	85.2 84.9	7.5 7.7	2.3 2.4	310 355	
実施例13 0.67	—	—	結晶系 非晶質	85.3 85.1	8.5 8.7	2.4 2.4	280 355	
実施例14 0.67 Sn (0.04)	—	—	結晶系 非晶質	82.3 82.1	5.6 5.6	1.7 1.7	300 360	
実施例15 0.70	—	—	結晶系 非晶質	86.3 86.2	17.5 17.8	3.5 3.6	200 380	
実施例16 0.74	—	—	結晶系 非晶質	85.5 85.3	13.5 13.5	14.0 14.0	3.5 3.5	250 370
実施例17 0.73	—	—	結晶系 非晶質	85.4 85.3	8.6 8.6	8.9 8.9	2.2 2.2	250 360
実施例18 0.73	—	—	結晶系 非晶質	85.6 85.4	12.5 12.5	12.9 12.9	3.1 3.1	250 375
実施例19 0.72	—	—	結晶系 非晶質	87.0 86.8	18.0 18.0	18.5 18.5	3.6 3.6	200 375
比較例7 (1T0)	—	—	結晶系 非晶質	83.4 83.1	5.0 5.0	5.0 5.0	1.8 1.8	350 350
比較例8 (1T0)	—	—	無結晶 非晶質	86.3 85.9	21.0 21.0	27.3 27.3	4.2 4.2	200 95
比較例9 0.93	—	—	結晶系 非晶質	85.6 84.6	20.0 20.5	5.0 5.0	5.1 5.1	250 150
比較例10 0.93	—	—	結晶系 非晶質	85.4 85.2	12.50 12.50	1380 1380	310 310	250 250
比較例11 0.97	—	—	結晶系 非晶質	84.6 83.7	18.0 18.5	4.5 4.5	4.6 4.6	250 120
比較例12 0.12	—	—	結晶系 非晶質	83.2 81.7	260 260	310 310	57 57	220 350

【0105】表2から明らかなように、実施例12～実施例19で得られた各導電性透明ガラスは、実用上十分な導電性および光透過性を有している。そして、各導電性透明フィルムは、耐湿熱性試験の前後で表面抵抗（比抵抗）の変化が小さいことから、耐湿熱性に優れていることがわかる。また、実施例12～実施例19で得られた各導電性透明ガラスを構成する透明導電膜（透明導電膜Iまたは透明導電膜II）は、そのエッティング速度が高いことから、エッティング特性に優れていることがわかる。

【0106】一方、透明導電膜として結晶質のITO膜を設けた比較例7の導電性透明ガラスは導電性、光透過*50

* 性および耐温熱性に優れているが、この導電性透明ガラスを構成する結晶質のITO膜のエッティング速度は実施例12～実施例19のものよりも遙かに低い。透明導電膜として微結晶質のITO膜を設けた比較例8の導電性透明ガラスは、透明導電膜のエッティング特性（エッティング速度）の点で比較例7のものよりも優れているが、実施例12～実施例19のものと比べるとまだまだ低い。また、比較例8の導電性透明ガラスは、耐温熱性の点でも実施例12～実施例19のものに劣る。比較例9および比較例11のものは実用上十分な導電性および光透過性を有し、かつ耐温熱性にも優れているが、透明導電膜のエッティング特性（エッティング速度）の点で実施

*1: カッコ内の数値は第3元素の原子比(第3元素) / (H + 第3元素)を示す。

*2: 単位は×10⁻⁴cm

33

例12～実施例19のものよりも劣る。そして、比較例10および比較例12のものは導電性が低い。

【0107】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の導電性透明基材は実用上十分な導電性および光透過性を有し、かつ、耐温熱性およびエッチング特性に優れている。したがって、本発明によれば耐久性の向上した導電性透明基材を提供することが可能になる。この導電性透明基材は、液晶表示素子用の透明電極、エレクトロルミネッセ

34

ンス素子用の透明電極、太陽電池用の透明電極等、種々の用途の透明電極をエッティング法により形成する際の母材等として好適である他、帯電防止膜や窓ガラス等用の氷結防止ヒータ等としても好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で透明高分子基材上に形成した透明導電膜IについてのX線回折測定の結果を示すグラフである。

【図1】

